

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-258641

(43)Date of publication of application : 09.10.1995

(51)Int.CI.

C09K 19/42
C09K 19/06
C09K 19/12
C09K 19/20
C09K 19/30
C09K 19/46
G02F 1/13

(21)Application number : 07-046354

(71)Applicant : CHISSO CORP

(22)Date of filing : 09.02.1995

(72)Inventor : EMOTO HISAYOSHI
SAITO HIDEO
FURUKAWA KENJI

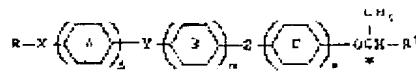
(54) LIQUID CRYSTAL COMPOSITION

(57)Abstract:

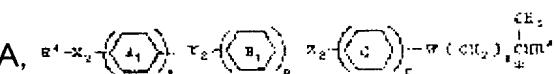
PURPOSE: To obtain a liquid crystal composition having improved temperature dependability in threshold voltage by using a plurality of optically active substances which have different temperature dependability of positive or negative in the rotation of cholesteric phase induced when it is added to the nematic liquid crystal, but the same twisting direction.

CONSTITUTION: The object liquid crystal composition comprises (A) an optically active substance of the formula I (6-membered rings A, B, C are benzene, cyclohexane, pyrimidine ring or the like; 1, m are 0, 1, 2; n is 1, 3; X is a single bond, CO, COO, CH₂; Y, Z are single bond, COO, CH₂O, CH₂CH₂; R is a 1-15C alkyl, cyano; R₁ is a 2-10C alkyl) and having positive temperature

dependency in the rotation of cholesteric phase induced, when it is added to a nematic liquid crystal and (B) an optically active substance of the formula II (6-membered rings A₁, B₁ and C₁ are the same as ring A; X₂ is the same as X; Y₂, Z₂ are the same as Y; W is a single bond, COO; p, q are the same as 1; r is the same as n; R₄ is the same as R; R₅ is the same as R₁) and having the same direction of spiral twisting as that of component A and is negative in the temperature dependency.



I



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.02.1995

[Date of sending the examiner's decision
of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2514607

[Date of registration] 30.04.1996

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right] 04.01.2000

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-258641

(43)公開日 平成7年(1995)10月9日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 19/42		9279-4H		
19/06		9279-4H		
19/12		9279-4H		
19/20		9279-4H		
19/30		9279-4H		

審査請求 有 発明の数 2 FD (全 34 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平7-46354	(71)出願人	000002071 チツソ株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号
(62)分割の表示	特願昭61-179194の分割	(72)発明者	江本 尚義 神奈川県横浜市金沢区東朝比奈3丁目11番 24号
(22)出願日	昭和61年(1986)7月30日	(72)発明者	斎藤 秀雄 神奈川県横浜市金沢区乙舳町10番1号
		(72)発明者	古川 顯治 神奈川県横須賀市久里浜1丁目16番7号
		(74)代理人	弁理士 野中 克彦

(54)【発明の名称】 液晶組成物

(57)【要約】

【目的】コレステリック相における旋回能の温度依存性を調整された液晶組成物。

【構成】ネマチック液晶に添加した時に誘起されるコレステリック相の旋回能の温度依存性を正とする光学活性物質少なくとも一つと、該光学活性物質とらせんのねじれ方向が同一で、かつ、ネマチック液晶に添加した時に誘起されるコレステリック相の旋回能の温度依存性を負とする光学活性物質少なくとも一つとを含有するネマチック液晶組成物。

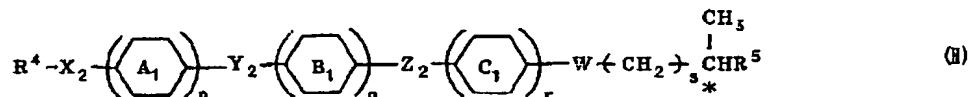
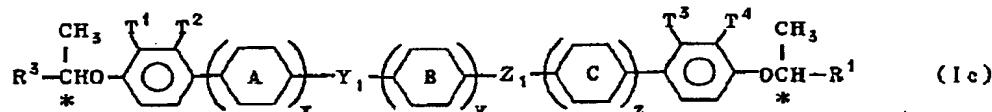
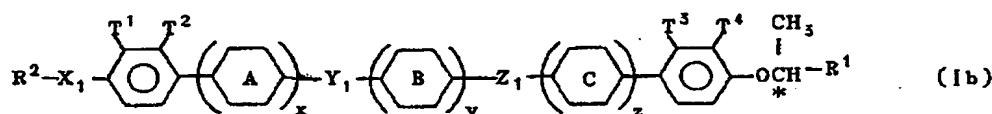
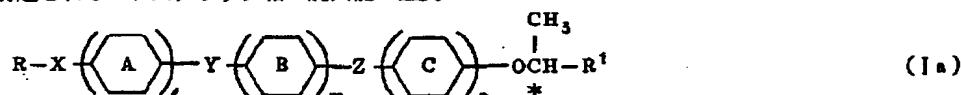
1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ネマチック液晶に添加した時に誘起されるコレステリック相の旋回能の温度依存性を正とする光学活性物質少なくとも一つと、該光学活性物質とらせんのねじれ方向が同一で、かつ、ネマチック液晶に添加した時に誘起されるコレステリック相の旋回能の温度依存性を負とする光学活性物質少なくとも一つとを含有することを特徴とするネマチック液晶組成物。

【請求項2】 請求項1において、ネマチック液晶に添加した時に誘起されるコレステリック相の旋回能の温度*10



(Ia) 式中、六員環A、BおよびCはそれぞれ独立にベンゼン環、シクロヘキサン環、ジオキサン環、ビリミジン環またはビリジン環を示し、 ℓ およびmはそれぞれ独立に0、1または2の整数を、nは1または2の整数を示し、 $(\ell+m+n)$ の値は1ないし4であり、Xは単結合、-CO-、-COO-、-CH₂-または-CH₂CH₂-を示し、 $\ell=0$ のときはYは単結合を、 $m=0$ のときはZは単結合を示し、 $\ell+m \neq 0$ のときはYおよびZはそれぞれ独立に-COO-、-OCO-、-CH=N-または-N=CH-を示す。Rは炭素数1~15のアルキル基もしくはアルキルオキシ基またはシアノ基を示し、R¹は炭素数2~10の直鎖のアルキル基を示し、Rがシアノ基であるときはXは単結合である。(Ib)式中、六員環A、BおよびCはそれぞれ独立にベンゼン環、シクロヘキサン環、ジオキサン環、ビリミジン環またはビリジン環を示し、xおよびzはそれぞれ独立に0または1の整数を、yは0、1または2の整数を示し、 $(x+y+z)$ の値は0以上2以下であり、X₁は単結合、-CO-、-COO-、-CH₂O-または-CH₂

*依存性を正とする光学活性物質が後記の一般式(Ia)で表される化合物、一般式(Ib)で表される化合物および一般式(Ic)で表される化合物からなる群から選ばれた化合物であり、該光学活性物質とらせんのねじれ方向が同一で、かつ、ネマチック液晶に添加した時に誘起されるコレステリック相の旋回能の温度依存性を負とする光学活性物質が後記の一般式(II)で表される化合物であることを特徴とする、ネマチック液晶組成物。

【化1】

CH₂-を示し、y=0のときはY₁は単結合を、yが1または2のときはY₁は-COO-、-OCO-、-CH₂O-、-OCH₂-、-CH₂CH₂-、-CH=N-または-N=CH-を示す。Z₁は単結合、-COO-、-OCO-、-CH₂O-、-OCH₂-、-CH₂CH₂-、-CH=N-または-N=CH-を示し、T¹、T²、T³およびT⁴はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子またはシアノ基を示し、R²は炭素数1~15のアルキル基もしくはアルキルオキシ基、シアノ基またはハロゲン原子を示し、R²がシアノ基またはハロゲン原子であるときはX₁は単結合を示す。R¹は炭素数2~10の直鎖のアルキル基を示す。(Ic)式中、六員環A、BおよびCはそれぞれ独立にベンゼン環、シクロヘキサン環、ジオキサン環、ビリミジン環またはビリジン環を示し、xおよびzはそれぞれ独立に0または1の整数を、yは0、1または2の整数を示し、 $(x+y+z)$ の値は0以上2以下であり、Y₁はy=0のとき単結合を、yが1または2のときは-COO-、-OCO-、-CH₂O-、-OCH₂-、-CH₂CH₂-、-CH=N-または-N=CH-を示し、Z₁は単結合、-

3

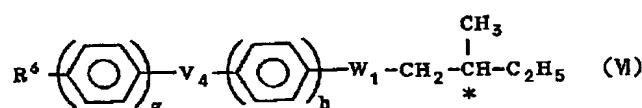
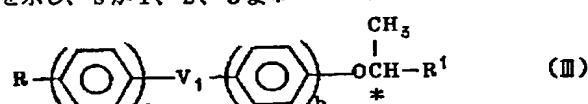
$\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}-$ または $-\text{N}=\text{CH}-$ を示し、 T^1 、 T^2 、 T^3 および T^4 はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子またはシアノ基を示し、 R^1 および R^3 はそれぞれ独立に炭素数2～10の直鎖のアルキル基を示す。 (II) 式において、六員環 A_1 、 B_1 および C_1 はそれぞれ独立にベンゼン環、シクロヘキサン環、ジオキサン環、ピリミジン環またはピリジン環を示し、 p および q はそれぞれ独立に0、1または2の整数を、 r は1または2の整数を示し、 $(p+q+r)$ の値は1以上4以下であり、 s は0、1、2、3または4を示し、 X_2 は単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{OCOO}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ または $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ を示し、 $p=0$ のときは Y_2 は単結合を、 $q=0$ のときは Z_2 は単結合を示し、 p および q が1または2のときは Y_2 および Z_2 は $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}-$ または $-\text{N}=\text{CH}-$ を示し、 $s=0$ のときは W は単結合、 $-\text{COO}-$ または $-\text{OCO}-$ を示し、 s が1、2、3ま*

*たゞ4のときは W は単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ または $-\text{OCO}-$ を示す。 R^4 は炭素数1～15のアルキル基またはシアノ基を示し、 R^5 は炭素数2～10の直鎖のアルキル基を示し、 R^4 がシアノ基であるとき X_2 は単結合である。

【請求項3】 請求項2において、一般式(Ia)で表される化合物、一般式(Ib)で表される化合物および一般式(Ic)で表される化合物からなる群から選ばれた光学活性化合物と一般式(II)で表される光学活性化合物とを合わせて0.05～1.0重量%含有することを特徴とする、ネマチック液晶組成物。

【請求項4】 請求項2または請求項3において、旋回能の温度依存性を正とする光学活性物質が後記の一般式(III)で表される化合物であり、該光学活性物質とらせんのねじれ方向が同一で、かつ旋回能の温度依存性を負とする光学活性物質が後記の一般式(VI)で表される化合物である、ネマチック液晶組成物。

【化2】

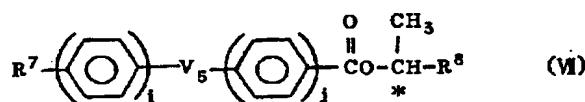
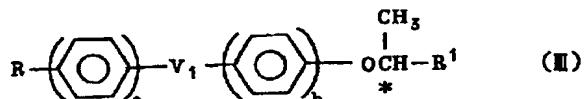


(III)式中、 a は0、1または2の整数を、 b は1または2の整数をそれぞれ示し、 $(a+b)$ の値は2または3であり、 $a=0$ のとき V_1 は単結合を示し、 a が1または2のとき V_1 は $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ または $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ を示し、 R は炭素数1～15のアルキル基もしくはアルキルオキシ基またはシアノ基を示し、 R^1 は炭素数2～10の直鎖のアルキル基を示す。(VI)式において、 g は0、1または2の整数を、 h は1または2の整数をそれぞれ示し、 $(g+h)$ の値は1以上3以下であり、 $g=0$ のとき V_4 は単結合を示し、 g が1または2のとき V_4 は $-\text{COO}$ ※

※ $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ または $-\text{OCH}_2-$ を示す。 W_1 は単結合、 $-\text{O}-$ または $-\text{COO}-$ を示し、 R^6 は炭素数1～15のアルキル基もしくはアルキルオキシ基またはシアノ基を示す。

【請求項5】 請求項2または請求項3において、旋回能の温度依存性を正とする光学活性物質が後記の一般式(III)で表される化合物であり、該光学活性物質とらせんのねじれ方向が同一で、かつ旋回能の温度依存性を負とする光学活性物質が後記の一般式(VII)で表される化合物である、ネマチック液晶組成物。

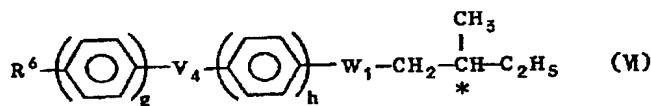
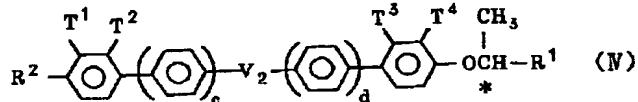
【化3】



(III)式中、 a は0、1または2の整数を、 b は1または2の整数をそれぞれ示し、 $(a+b)$ の値は2または3であり、 $a=0$ のとき V_1 は単結合を示し、 a が1

または2のとき V_1 は $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ または $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ を示し、 R は炭素数1～15のアルキル基もしくはアルキルオキシ基

またはシアノ基を示し、R¹は炭素数2～10の直鎖のアルキル基を示す。(VII)式において、iは0、1または2の整数を、jは1または2の整数をそれぞれ示し、(i+j)の値は1以上3以下であり、i=0のときV₅は単結合を示し、iが1または2のときV₅は-COO-、-OCO-、-CH₂O-または-OCH₂-を示す。R⁷は炭素数1～15のアルキル基またはアルキルオキシ基を示し、R⁸は炭素数2～10の直鎖のアル*

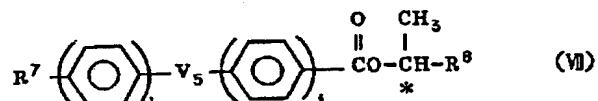
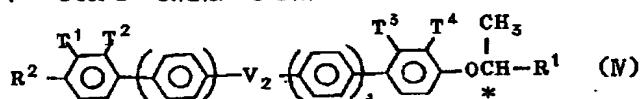


(IV)式中、cおよびdはそれぞれ0または1の整数を示し、V₂は単結合、-COO-または-OCO-を示し、T¹、T²、T³およびT⁴はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子またはシアノ基を示し、R¹は炭素数2～10の直鎖のアルキル基を示し、R²は炭素数1～15のアルキル基もしくはアルキルオキシ基、シアノ基またはハロゲン原子を示す。(VI)式において、gは0、1または2の整数を、hは1または2の整数をそれぞれ示し、(g+h)の値は1以上3以下であり、g=0のときV₄は単結合を示し、gが1または2のときV₄は-COO-、-OCO-、-CH₂O-または-O-C≡

※H₂-を示す。W₁は単結合、-O-または-COO-を示し、R⁶は炭素数1～15のアルキル基もしくはアルキルオキシ基またはシアノ基を示す。

20 【請求項7】 請求項2または請求項3において、旋回能の温度依存性を正とする光学活性物質が後記の一般式(IV)で表される化合物であり、該光学活性物質とらせんのねじれ方向が同一で、かつ旋回能の温度依存性を負とする光学活性物質が後記の一般式(VI)で表される化合物である、ネマチック液晶組成物。

【化5】

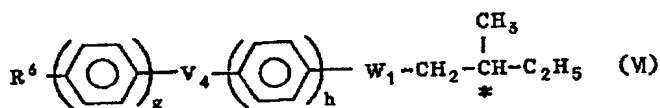
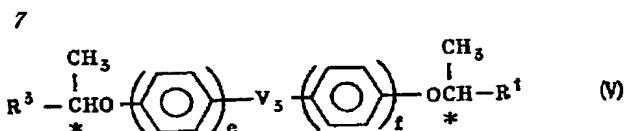


(IV)式中、cおよびdはそれぞれ0または1の整数を示し、V₂は単結合、-COO-または-OCO-を示し、T¹、T²、T³およびT⁴はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子またはシアノ基を示し、R¹は炭素数2～10の直鎖のアルキル基を示し、R²は炭素数1～15のアルキル基もしくはアルキルオキシ基、シアノ基またはハロゲン原子を示す。(VII)式において、iは0、1または2の整数を、jは1または2の整数をそれぞれ示し、(i+j)の値は1以上3以下であり、i=0のときV₅は単結合を示し、iが1または2のときV₅は-COO-、-OCO-、-CH₂O-または-O-C≡

H₂-を示す。R⁷は炭素数1～15のアルキル基またはアルキルオキシ基を示し、R⁸は炭素数2～10の直鎖のアルキル基を示す。

40 【請求項8】 請求項2または請求項3において、旋回能の温度依存性を正とする光学活性物質が後記の一般式(V)で表される化合物であり、該光学活性物質とらせんのねじれ方向が同一で、かつ旋回能の温度依存性を負とする光学活性物質が後記の一般式(VI)で表される化合物である、ネマチック液晶組成物。

【化6】

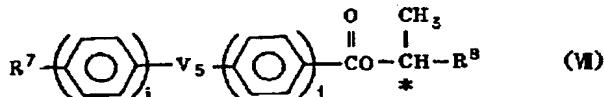
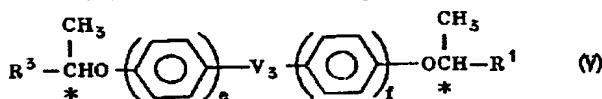


(V) 式中、eは0、1または2の整数を、fは1または2の整数をそれぞれ示し、(e+f)の値は1以上3以下であり、e=0のときV₃は単結合を示し、eが1または2のときV₃は-COO-または-CH₂O-を示す。R¹およびR³はそれぞれ独立に炭素数2~10の直鎖のアルキル基を示す。(VI)式において、gは0、1または2の整数を、hは1または2の整数をそれぞれ示し、(g+h)の値は1以上3以下であり、g=0のときV₄は単結合を示し、gが1または2のときV₄は-COO-、-OCO-、-CH₂O-または-OCH₂-を*

*示す。W₁は単結合、-O-または-COO-を示し、R⁶は炭素数1~15のアルキル基もしくはアルキルオキシ基またはシアノ基を示す。

【請求項9】 請求項2または請求項3において、旋回能の温度依存性を正とする光学活性物質が後記の一般式(V)で表される化合物であり、該光学活性物質とらせんのねじれ方向が同一で、かつ旋回能の温度依存性を負とする光学活性物質が後記の一般式(VII)で表される化合物である、ネマチック液晶組成物。

【化7】



(V)式中、eは0、1または2の整数を、fは1または2の整数をそれぞれ示し、(e+f)の値は1以上3以下であり、e=0のときV₃は単結合を示し、eが1または2のときV₃は-COO-または-CH₂O-を示す。R¹およびR³はそれぞれ独立に炭素数2~10の直鎖のアルキル基を示す。(VI)式において、iは0、1または2の整数を、jは1または2の整数をそれぞれ示し、(i+j)の値は1以上3以下であり、i=0のときV₅は単結合を示し、iが1または2のときV₅は-COO-、-OCO-、-CH₂O-または-OCH₂-を示す。R⁷は炭素数1~15のアルキル基またはアルキルオキシ基を示し、R⁸は炭素数2~10の直鎖のアルキル基を示す。

【請求項10】 コレスティリック相の旋回能が、20~40℃の温度範囲内で温度に依らず一定となるように光学活性物質が選ばれている、請求項2ないし請求項9のいずれか一項に記載のネマチック液晶組成物。

【請求項11】 コレスティリック相の旋回能の温度依存性が20~40℃の温度範囲内で所望の値となるように光学活性物質が選ばれている、請求項2ないし請求項9のいずれか一項に記載のネマチック液晶組成物。

【請求項12】 ネマチック液晶に添加した時に誘起されるコレスティリック相の旋回能の温度依存性を正とする光学活性物質少なくとも一つと、該光学活性物質とらせんのねじれ方向が同一で、かつ、ネマチック液晶に添加した時に誘起されるコレスティリック相の旋回能の温度依存性を負とする光学活性物質少なくとも一つとを含有するネマチック液晶組成物を用いることを特徴とする液晶表示素子。

30 んのねじれ方向が同一で、かつ、ネマチック液晶に添加した時に誘起されるコレスティリック相の旋回能の温度依存性を負とする光学活性物質少なくとも一つとを含有するネマチック液晶組成物を用いることを特徴とする液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はネマチック液晶組成物に関する。さらに詳しくは、液晶表示素子に使用して、そのしきい値電圧の温度依存性の改善されたネマチック液晶組成物および固有ピッチの温度依存性の改善されたネマチック液晶組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 TN型液晶表示素子は、回路・駆動方式ならびにセル製造技術の向上、そして特に素子に封入される液晶組成物の特性改善によって、初期の頃には時計、電卓等にしかなかった用途も急速に拡大されてきた。この液晶組成物その他の改善により急速な用途拡大がなされているのは、

①表示容量の増大、ならびに
②ネマチック液晶相の温度範囲の拡大
によるところが大きい。表示容量の増大という点ではハンドヘルドコンピューターの端末等のディスプレーや液晶TVがその例であり、ネマチック液晶相の温度範囲の

拡大という点では、車載用計器や屋外使用の計器等のディスプレーがその例である。しかしながら、液晶表示素子には改善すべき点が山積されている。たとえば視角の狭いこと、コントラストが悪いこと、応答速度が遅いこと、まだまだ表示容量が小さいこと、そして周囲の温度変化による表示品質の低下などが挙げられる。このうち周囲の温度変化による表示品質の低下はしきい値電圧 V_{th} の温度変化に帰因される。液晶分子の逆ツイストを抑えて液晶表示素子の表示品質を保つためにらせんのねじれ方向が右まわりあるいは左まわりの光学活性物質を微量添加するということも、ごく普通に行われている。しかしながら、液晶組成物のしきい値電圧が、まだかなりの温度依存性を有しているために、周囲の温度変化による表示品質の低下は避けられない問題である。視角およびコントラストの改善という点ではスーパーツイスト複屈折方式（SBE方式と略記する）をとることによりかなり改善されている。SBE方式はTN方式とはいくつかの点で異なっている。まず、TN方式では前述したように微量の光学活性物質を添加して、液晶分子が表示素子内で配向処理されたガラス基板との相互作用で90度ツイストするのを補っている。ここで表示素子のセル厚dと液晶組成物の固有ピッチPの比P/dは通常10～20位になっている。しかしSBE方式では、光学活性物質の添加量を大幅に増やしP/dの値を2以下にすることにより、液晶分子を表示素子内で270度ツイストさせている。さらに、TN方式では電圧を印加していない状態で表示素子内で、ガラス基板と液晶分子のなす角度（プレチルト角）が数度以内になるように配向させているが、SBE方式ではプレチルト角が20度程度になるように配向させている。このようなSBE方式を用いて視角およびコントラストの改善をした例がT. J. シエーファー、J. ネーリングらにより'85SID学会において報告されている。しかし、このSBE方式にも問題点がある。温度変化により固有ピッチが変化するため、P/dの値が2以上になると270度ツイストが90度ツイストに変わってしまうということが起こる。そのため、固有ピッチPを温度によらず一定に保つ必要がある。

【0003】また、表示容量の増大の改善という点では、表示素子に電圧を印加していった時の透過率の変化の急峻性の改善が必要である。G. パウラーとW. フェーレンパックは第15回フライブルグ液晶会議('85)において270度ツイストにすると急峻性が大幅に改善されるという計算結果を報告している。ここでも固有ピッチの温度変化による変化をなくすことが必要となってくる。応答速度の改善という点では、中川と増田が'85SID学会において、ゲスト・ホスト型液晶表示素子を二枚重ねて用いる二層式ゲストホスト方式（DGH方式と略記する）で、P/d=1.0の液晶組成物を用いて、360度ツイストにし、応答速度が改善され

たことを報告している。ここでも固有ピッチの温度変化による変化をなくすことは重要である。また、相転移方式（PC方式）の表示素子においても固有ピッチの温度変化による変化はない方が良い。さらに、周囲の温度変化による表示品質の低下の改善という点では、しきい値電圧 V_{th} の温度依存性を小さくすれば良い訳である。しきい値電圧 V_{th} の温度変化による変化の原因としてはネマチック液晶の弾性定数や誘電率異方性などの温度変化による変化や、固有ピッチの温度変化による変化などが挙げられる。しきい値電圧の温度依存性を改善するためにいくつかの試みがなされており、その中でも固有ピッチの温度による変化をコントロールすることにより、しきい値電圧の温度依存性を改善する方法がしばしば行われる。光学活性物質をネマチック液晶に添加していく場合、その光学活性物質の濃度Cとその液晶組成物の固有ピッチPの間には(1)式のような関係がある。尚、固有ピッチの逆数P⁻¹は旋回能とも呼ばれ、ねじりの強さを示している。

$$P^{-1} = h \cdot C \quad (1)$$

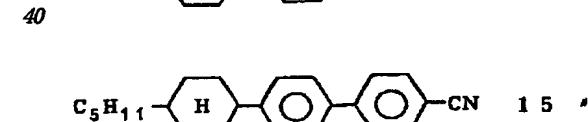
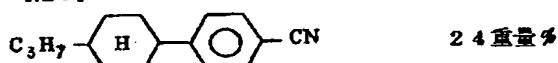
20 (1)式中でhはヘリカルツイストイングパワーと呼ばれ、その光学活性物質に固有の定数であり、温度により変化する。その温度による変化は(2)式のように表される。

$$h = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \dots \quad (2)$$

(2)式中で α 、 β 、 γ …は比例定数である。温度一定で、TN型液晶表示素子のセル厚を一定とした場合の、しきい値電圧 V_{th} の旋回能依存性の例を第1図に示す。第1図は以下に示すネマチック液晶組成物A

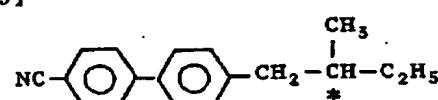
【0004】

【化8】



【0005】に式

【化9】



11

【0006】で示される光学活性物質C-1を添加した時の旋回能P⁻¹としきい値電圧V_{th}の関係を示す。第1図から判るように、しきい値電圧V_{th}は旋回能P⁻¹の増大と共に高くなる。すなわち、液晶組成物の固有ピッチが長くなるとしきい値電圧V_{th}は低下する。また、前述したネマチック液晶組成物Aに光学活性物質C-1を0.4重量%添加した時の旋回能P⁻¹の温度依存性を第2図に示す。第2図から判るように旋回能P⁻¹は温度の上昇と共に小さくなり、液晶組成物の固有ピッチPは温度の上昇と共に大きくなる。一方、しきい値電圧V_{th}の温度依存性を第3図に示す。しきい値電圧V_{th}は温度の上昇と共に低下している。これは第1図および第2図から判るように温度が上昇すると共に液晶組成物の固有ピッチPが増大し、しきい値電圧V_{th}を低下させていることを示している。また、しきい値電圧V_{th}は弹性定数等の温度変化により、低下することが知られている。従って、しきい値電圧V_{th}の温度変化を小さくするためには液晶組成物の固有ピッチPは温度の上昇と共に短くなることが望ましい。以上に述べてきたように、固有ピッチの温度依存性をコントロールすることは、前述した種々の表示方式の液晶表示素子がかかえている色々な問題点*

$$P_{\text{mix}}^{-1} = \sum_{i=1}^n h_i \cdot C_i = \sum_{i=1}^n P_i^{-1} \quad (3)$$

【0008】この(3)式は最終的な液晶組成物の旋回能(P_{mix})⁻¹は元のネマチック液晶に個々の光学活性物質を濃度C_iで、単独で添加したときの旋回能(P_i)⁻¹の和になることを示している。なお、ヘリカルツイスティングパワーhの符号を右ねじりの光学活性物質は正にとり、左ねじりのこう学活性物質は負にとれば、右ねじりおよび左ねじりの光学活性物質を混合して添加された液晶組成物の固有ピッチP_{mix}も(3)式で表される。従来の光学活性物質では、同じ向きのねじりの光学活性物質を混合して添加しても、固有ピッチの温度依存性は両者の中間になるだけで、温度依存性をなくしたり、通常とは逆の温度依存性を得ることはできない。ところで、らせんが右ねじりの光学活性物質と左ねじりの光学活性物質とを、或る特定の割合で混合した物をネマチック液晶に添加することにより、固有ピッチの温度依存性をなくすことや、逆の温度依存性を得ることが報告されている(例えば米国特許第4,264,148号参照)。しかしながら、この場合には互いにねじりを相殺する右ねじりおよび左ねじりの光学活性物質を混合して所定の固有ピッチを得るためにその混合比率によっては、室温付近でも旋回能P⁻¹が0になる場合がある。そしてこの温度の上と下とでは旋回の向きが逆になり、この型の液晶組成物を用いた液晶表示素子の表示品質が著しく低下する。そのため、混合比率はかなり限定された範囲しかとれないことになる。さらに、固有ピッチの温度による変化は混合比率のわずかな違いで急激に変わ

*を改善するために非常に重要なことがわかる。すなわち、SBE方式、DGH方式そしてPC方式については、固有ピッチが温度によらず一定であることが要求されている。また、TN方式でのしきい値電圧V_{th}の温度依存性の改善のためには、固有ピッチが温度の上昇と共に短くなることが要求されている。しかし、固有ピッチの温度変化による変化が激なほど良いとは一概に言えず、温度変化による固有ピッチの温度変化の大小が調整できることも必要となる。一般に知られている光学活性物質の添加によってはネマチック液晶組成物の固有ピッチは温度の上昇と共に大きくなってしまう。つまり旋回能P⁻¹が温度の上昇と共に小さくなってしまうので、単独で添加しても固有ピッチの温度依存性をコントロールすることはできない。つまり、固有ピッチの温度依存性をなくしたり、通常とは逆の温度依存性を得ることはできない。

10 【0007】ネマチック液晶に複数の光学活性物質を添加した時に得られる液晶組成物の固有ピッチP_{mix}は(3)式のように示される。
20 【数1】

るため、固有ピッチの温度コントロールはかなり難しくなる。また、右ねじりおよび左ねじりの光学活性物質の両方を添加しているため、所望のらせんピッチを得るのにどうしても添加量を多くせざるを得ない。そのため、得られるネマチック液晶組成物の転移温度、粘度、しきい値電圧V_{th}などの特性は、元のネマチック液晶の諸特性から、かなり変化してしまう。また、光学活性物質は高価であるので、最終的な液晶組成物の値段もその分、高価になってしまう。これらの欠点のため、実際にこのような右ねじりおよび左ねじりの二種類の光学活性物質を添加した液晶組成物を使用するのには、大きな制約があった。

30 【0009】
40 【発明が解決しようとする課題】前述したように、本発明の第一の目的は旋回能P⁻¹の温度依存性を殆どなくしたネマチック液晶組成物を提供することにある。本発明の第二の目的は、TN方式やSBE方式或いはDGH方式において、周囲の温度変化による表示品質の低下を抑制され、視角、コントラストそして応答速度などが改善された液晶表示素子を提供することにある。

【0010】
50 【課題を解決するための手段】本発明者等は種々の光学活性物質について、それぞれを単独にネマチック液晶に添加して誘起される液晶組成物のらせんの固有ピッチの温度依存性について検討した結果、従来から知られている光学活性物質が、得られる液晶組成物の旋回能を温度

上昇に伴い減少させる（温度依存性が負である）のに対し、これとはまったく逆に単独にネマチック液晶に添加して、得られる液晶組成物に誘起されるコレステリック相の旋回能を温度上昇とともに増大させる（温度依存性が正である）光学活性物質があることを見出した。さらに、これらの旋回能の温度依存性を正にする光学活性物質と、らせんのねじれ方向が同じで、旋回能の温度依存性を負にする光学活性物質とを混合してネマチック液晶に添加することによって、得られる液晶組成物のらせんピッチの温度依存性を自由に調整できることを見出した。すなわち、本発明の第一は、

(1) ネマチック液晶に添加した時に誘起されるコレステリック相の旋回能の温度依存性を正とする光学活性物質少なくとも一つと、該光学活性物質とらせんのねじれ方向が同一で、かつ、ネマチック液晶に添加した時に誘起されるコレステリック相の旋回能の温度依存性を負*とする光学活性物質少なくとも一つとを含有することを特徴とするネマチック液晶組成物、であり、その態様は以下の(2)ないし(11)の各項に示される。

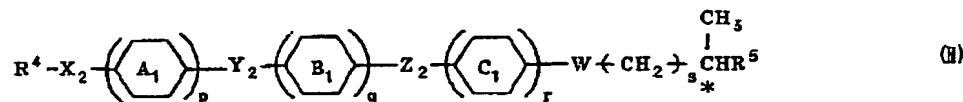
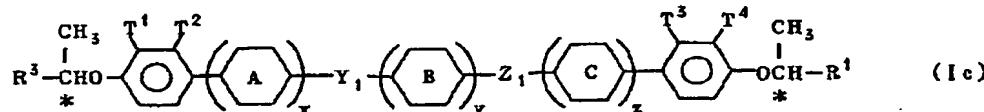
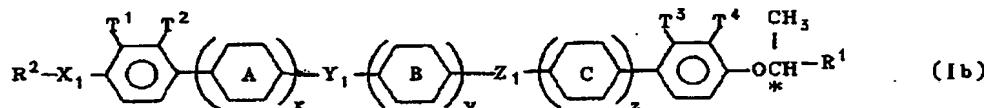
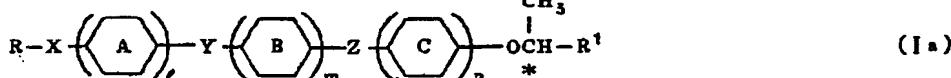
10

*とする光学活性物質少なくとも一つとを含有することを特徴とするネマチック液晶組成物、であり、その態様は以下の(2)ないし(11)の各項に示される。

【0011】(2) 前記の(1)項において、ネマチック液晶に添加した時に誘起されるコレステリック相の旋回能の温度依存性を正とする光学活性物質が後記の一般式(Ia)で表される化合物、一般式(Ib)で表される化合物および一般式(Ic)で表される化合物からなる群から選ばれた化合物であり、該光学活性物質とらせんのねじれ方向が同一で、かつ、ネマチック液晶に添加した時に誘起されるコレステリック相の旋回能の温度依存性を負とする光学活性物質が後記の一般式(II)で表される化合物であることを特徴とする、ネマチック液晶組成物。

【0012】

【化10】



【0013】(Ia)式中、六員環A、BおよびCはそれぞれ独立にベンゼン環、シクロヘキサン環、ジオキサン環、ビリミジン環またはビリジン環を示し、1およびmはそれぞれ独立に0、1または2の整数を、nは1または2の整数を示し、(1+m+n)の値は1ないし4であり、Xは単結合、-CO-、-COO-、-CH₂-または-CH₂CH₂-を示し、l=0のときはYは単結合を、m=0のときはZは単結合を示し、1·m≠0のときはYおよびZはそれぞれ独立に-COO-、-OCO-、-CH₂O-、-OCH₂-、-CH₂CH₂-、-CH=N-または-N=CH-を示す。Rは炭素数1~15のアルキル基もしくはアルキルオキシ基またはシアノ基を示し、R¹は炭素数2~10の直鎖のアルキル基を示し、Rがシアノ基であるときはXは単結合であ

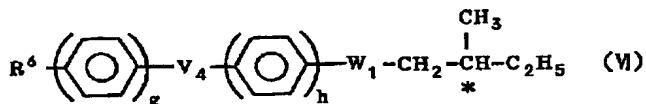
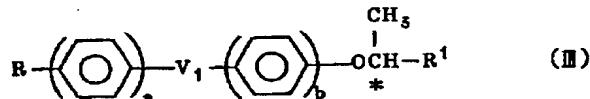
る。(Ib)式中、六員環A、BおよびCはそれぞれ独立にベンゼン環、シクロヘキサン環、ジオキサン環、ビリミジン環またはビリジン環を示し、xおよびzはそれぞれ独立に0または1の整数を、yは0、1または2の整数を示し、(x+y+z)の値は0以上2以下であり、X₁は単結合、-CO-、-COO-、-CH₂O-または-CH₂CH₂-を示し、y=0のときはY₁は単結合を、yが1または2のときはY₁は-COO-、-OCO-、-CH₂O-、-OCH₂-、-CH₂CH₂-、-CH=N-または-N=CH-を示す。Z₁は単結合、-COO-、-OCO-、-CH₂O-、-OC H₂-、-CH₂CH₂-、-CH=N-または-N=C H-を示し、T¹、T²、T³およびT⁴はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子またはシアノ基を示し、R¹は

15

炭素数1～15のアルキル基もしくはアルキルオキシ基、シアノ基またはハロゲン原子を示し、R²がシアノ基またはハロゲン原子であるときはX₁は単結合を示す。R¹は炭素数2～10の直鎖のアルキル基を示す。

(Ic) 式中、六員環A、BおよびCはそれぞれ独立にベンゼン環、シクロヘキサン環、ジオキサン環、ピリミジン環またはピリジン環を示し、xおよびzはそれぞれ独立に0または1の整数を、yは0、1または2の整数を示し、(x+y+z)の値は0以上2以下であり、Y₁はy=0のとき単結合を、yが1または2のときは-COO-、-OCO-、-CH₂O-、-OCH₂-、-CH₂CH₂-、-CH=N-または-N=CH-を示し、Z₁は単結合、-COO-、-OCO-、-CH₂O-、-OCH₂-、-CH₂CH₂-、-CH=N-または-N=CH-を示し、T¹、T²、T³およびT⁴はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子またはシアノ基を示し、R¹およびR³はそれぞれ独立に炭素数2～10の直鎖のアルキル基を示す。

【0014】(II)式において、六員環A₁、B₁およびC₁はそれぞれ独立にベンゼン環、シクロヘキサン環、ジオキサン環、ピリミジン環またはピリジン環を示し、pおよびqはそれぞれ独立に0、1または2の整数を、rは1または2の整数を示し、(p+q+r)の値は1以上4以下であり、sは0、1、2、3または4を示し、X₂は単結合、-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-OCOO-、-OCH₂-または-OCH₂*



【0016】(III)式中、aは0、1または2の整数を、bは1または2の整数をそれぞれ示し、(a+b)の値は2または3であり、a=0のときV₁は単結合を示し、aが1または2のときV₁は-COO-、-OCO-、-CH₂O-、-OCH₂-または-CH₂CH₂-を示し、Rは炭素数1～15のアルキル基もしくはアルキルオキシ基またはシアノ基を示し、R¹は炭素数2～10の直鎖のアルキル基を示す。(VI)式において、gは0、1または2の整数を、hは1または2の整数をそれぞれ示し、(g+h)の値は1以上3以下であり、g=0のときV₄は単結合を示し、gが1または2のときV₄は-COO-、-OCO-、-CH₂O-または-O-

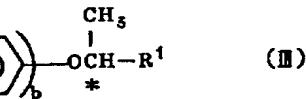
*CH₂-を示し、p=0のときはY₂は単結合を、q=0のときはZ₂は単結合を示し、pおよびqが1または2のときはY₂およびZ₂は-COO-、-OCO-、-CH₂O-、-OCH₂-、-CH₂CH₂-、-CH=N-または-N=CH-を示し、s=0のときはW₁は単結合、-COO-または-OCO-を示し、sが1、2、3または4のときはW₁は単結合、-O-、-COO-または-OCO-を示す。R⁴は炭素数1～15のアルキル基またはシアノ基を示し、R⁵は炭素数2～10の直鎖のアルキル基を示し、R⁴がシアノ基であるときX₂は単結合である。

(3) 前記の(2)項において、一般式(Ia)で表される化合物、一般式(Ib)で表される化合物および一般式(Ic)で表される化合物からなる群から選ばれた光学活性化合物と一般式(II)で表される光学活性化合物とを合わせて0.05～10重量%含有することを特徴とする、ネマチック液晶組成物。

(4) 前記の(2)項または(3)項において、旋回能の温度依存性を正とする光学活性物質が後記の一般式(III)で表される化合物であり、該光学活性物質とらせんのねじれ方向が同一で、かつ旋回能の温度依存性を負とする光学活性物質が後記の一般式(VI)で表される化合物である、ネマチック液晶組成物。

【0015】

【化11】



CH₂-を示す。W₁は単結合、-O-または-COO-を示し、R⁵は炭素数1～15のアルキル基もしくはアルキルオキシ基またはシアノ基を示す。

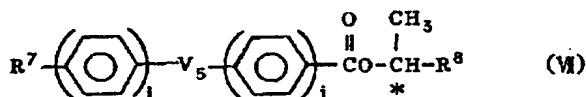
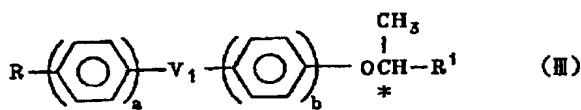
(5) 前記の(2)項または(3)項において、旋回能の温度依存性を正とする光学活性物質が後記の一般式(III)で表される化合物であり、該光学活性物質とらせんのねじれ方向が同一で、かつ旋回能の温度依存性を負とする光学活性物質が後記の一般式(VII)で表される化合物である、ネマチック液晶組成物。

【0017】

【化12】

17

18



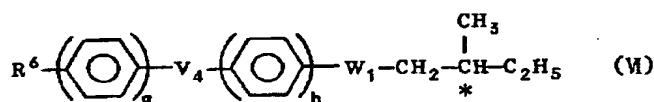
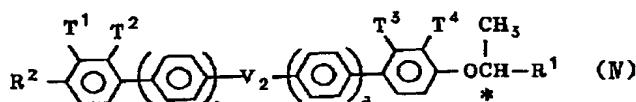
【0018】 (III) 式中、aは0、1または2の整数を、bは1または2の整数をそれぞれ示し、(a+b)の値は2または3であり、a=0のときV₁は単結合を示し、aが1または2のときV₁は-COO-、-OCO-、-CH₂O-、-OCH₂-または-CH₂CH₂-を示し、Rは炭素数1~15のアルキル基もしくはアルキルオキシ基またはシアノ基を示し、R¹は炭素数2~10の直鎖のアルキル基を示す。 (VII) 式において、iは0、1または2の整数を、jは1または2の整数をそれぞれ示し、(i+j)の値は1以上3以下であり、i=0のときV₅は単結合を示し、iが1または2のときV₅は-COO-、-OCO-、-CH₂O-または-*²⁰

*OCH₂-を示す。R⁷は炭素数1~15のアルキル基またはアルキルオキシ基を示し、R⁸は炭素数2~10の直鎖のアルキル基を示す。

(6) 前記の(2)項または(3)項において、旋回能の温度依存性を正とする光学活性物質が後記の一般式(IV)で表される化合物であり、該光学活性物質とらんのねじれ方向が同一で、かつ旋回能の温度依存性を負とする光学活性物質が後記の一般式(VI)で表される化合物である、ネマチック液晶組成物。

【0019】

【化13】



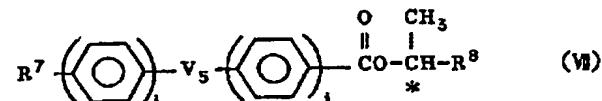
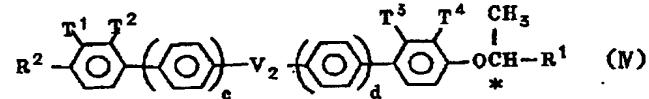
【0020】 (IV) 式中、cおよびdはそれぞれ0または1の整数を示し、V₂は単結合、-COO-または-OCO-を示し、T¹、T²、T³およびT⁴はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子またはシアノ基を示し、R¹は炭素数2~10の直鎖のアルキル基を示し、R²は炭素数1~15のアルキル基もしくはアルキルオキシ基、シアノ基またはハロゲン原子を示す。 (VI) 式において、gは0、1または2の整数を、hは1または2の整数をそれぞれ示し、(g+h)の値は1以上3以下であり、g=0のときV₄は単結合を示し、gが1または2のときV₄は-COO-、-OCO-、-CH₂O-または-*⁴⁰

*OCH₂-を示す。W₁は単結合、-O-または-COO-を示し、R⁶は炭素数1~15のアルキル基もしくはアルキルオキシ基またはシアノ基を示す。

(7) 前記の(2)項または(3)項において、旋回能の温度依存性を正とする光学活性物質が後記の一般式(IV)で表される化合物であり、該光学活性物質とらんのねじれ方向が同一で、かつ旋回能の温度依存性を負とする光学活性物質が後記の一般式(VII)で表される化合物である、ネマチック液晶組成物。

【0021】

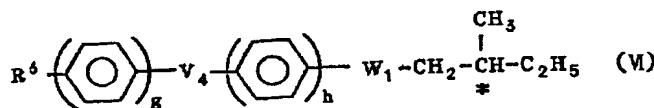
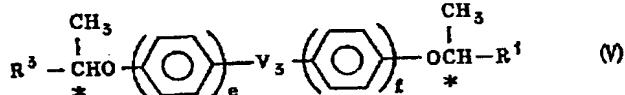
【化14】



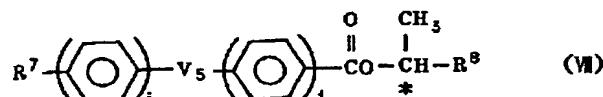
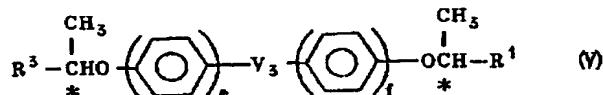
【0022】 (IV) 式中、cおよびdはそれぞれ0または1の整数を示し、V₂は単結合、-COO-または-

OCO-を示し、T¹、T²、T³およびT⁴はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子またはシアノ基を示し、R

¹は炭素数2~10の直鎖のアルキル基を示し、R²は炭素数1~15のアルキル基もしくはアルキルオキシ基、シアノ基またはハロゲン原子を示す。(VII)式において、iは0、1または2の整数を、jは1または2の整数をそれぞれ示し、(i+j)の値は1以上3以下であり、i=0のときV₅は単結合を示し、iが1または2のときV₅は-COO-、-OCO-、-CH₂O-または-OCH₂-を示す。R'は炭素数1~15のアルキル基またはアルキルオキシ基を示し、R³は炭素数2~1*



【0024】(V)式中、eは0、1または2の整数を、fは1または2の整数をそれぞれ示し、(e+f)の値は1以上3以下であり、e=0のときV₃は単結合を示し、eが1または2のときV₃は-COO-または-CH₂O-を示す。R'およびR¹はそれぞれ独立に炭素数2~10の直鎖のアルキル基を示す。(VI)式において、gは0、1または2の整数を、hは1または2の整数をそれぞれ示し、(g+h)の値は1以上3以下であり、g=0のときV₄は単結合を示し、gが1または2のときV₄は-COO-、-OCO-、-CH₂O-または-OCH₂-を示す。W₁は単結合、-O-または-※



【0027】(V)式中、eは0、1または2の整数を、fは1または2の整数をそれぞれ示し、(e+f)の値は1以上3以下であり、e=0のときV₃は単結合を示し、eが1または2のときV₃は-COO-または-CH₂O-を示す。R'およびR¹はそれぞれ独立に炭素数2~10の直鎖のアルキル基を示す。(VII)式において、iは0、1または2の整数を、jは1または2の整数をそれぞれ示し、(i+j)の値は1以上3以下であり、i=0のときV₅は単結合を示し、iが1または2のときV₅は-COO-、-OCO-、-CH₂O-または-OCH₂-を示す。R'は炭素数1~15のアルキル基またはアルキルオキシ基を示し、R³は炭素数2~10の直鎖のアルキル基を示す。

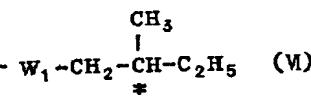
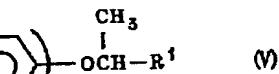
(10) コレスティリック相の旋回能が、或る温度範囲

*0の直鎖のアルキル基を示す。

(8) 前記の(2)項または(3)項において、旋回能の温度依存性を正とする光学活性物質が後記の一般式(V)で表される化合物であり、該光学活性物質とらせんのねじれ方向が同一で、かつ旋回能の温度依存性を負とする光学活性物質が後記の一般式(VI)で表される化合物である、ネマチック液晶組成物。

【0023】

【化15】

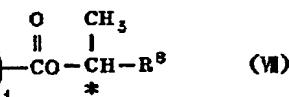
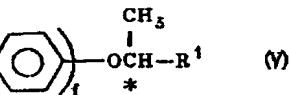


*COO-を示し、R⁶は炭素数1~15のアルキル基もしくはアルキルオキシ基またはシアノ基を示す。

(9) 前記の(2)項または(3)項において、旋回能の温度依存性を正とする光学活性物質が後記の一般式(V)で表される化合物であり、該光学活性物質とらせんのねじれ方向が同一で、かつ旋回能の温度依存性を負とする光学活性物質が後記の一般式(VII)で表される化合物である、ネマチック液晶組成物。

【0025】

【化16】



内で温度に依らず一定となるように光学活性物質が選ばれている、前記の(2)項ないし(9)項のいずれか一項に記載のネマチック液晶組成物。

(11) コレスティリック相の旋回能の温度依存性が或る温度範囲内で所望の値となるように光学活性物質が選ばれている、前記の(2)項ないし(9)項のいずれか一項に記載のネマチック液晶組成物。

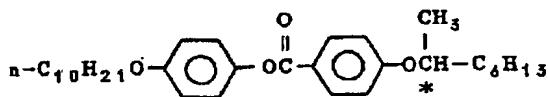
【0028】本発明の第二は、

(12) ネマチック液晶に添加した時に誘起されるコレスティリック相の旋回能の温度依存性を正とする光学活性物質少なくとも一つと、該光学活性物質とらせんのねじれ方向が同一で、かつ、ネマチック液晶に添加した時に誘起されるコレスティリック相の旋回能の温度依存性を負とする光学活性物質少なくとも一つとを含有するネマ

チック液晶組成物を用いることを特徴とする液晶表示素子、である。次に例をあげながら本発明を説明する。以下に示す、特開昭61-43に示される、R(-)-2-オクタノールを出発原料として得られるらせんのねじれ方向が右である、光学活性物質B-1

【0029】

【化17】



10 【0030】

【数2】

【0030】を前述のネマチック液晶組成物Aに添加し*

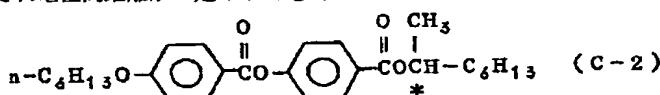
$$\Delta P_{(t_1-t_2)}^{-1} = \frac{2[P^{-1}(t_1) - P^{-1}(t_2)]}{P^{-1}(t_1) + P^{-1}(t_2)} \times \frac{100}{t_1 - t_2} \quad (4).$$

【0032】(4)式における $P^{-1}(t)$ は温度 t における旋回能の値である。(4)式により規格化した旋回能の温度依存性 ΔP^{-1} (20-40)の値によってこれら二つのネマチック液晶組成物を比較すると、光学活性物質として化合物B-1を添加した組成物の ΔP^{-1} (20-40)の値は1.93であり、比較のため化合物C-1を添加した組成物では-0.48となる。また、前述の液晶組成物A 100重量部に、それぞれ、化合物B-1を1重量部添加したネマチック液晶組成物N、および化合物C-1を0.1重量部添加した液晶組成物Cとをつくり、これらをそれぞれ電極間距離が一定のTNセ

※ルに封入して、そのしきい値電圧の温度依存性を比較した結果を第3図に示す。この例から光学活性物質B-1を含んだ液晶組成物はVthの温度依存性が改善され、特にネマチック相温度範囲の高温域でのVthの低下が小さいことが判る。らせんのねじれ方向が互いに逆向きの光学活性物質を添加した例として、らせんが右ねじりの光学活性物質C-1を2.0重量部とらせんが左ねじりである次式の化合物C-2

【0033】

【化18】



【0034】の1.5重量部とを合わせて前記の組成物A 100重量部に添加してネマチック液晶組成物Mを調製し、前述のネマチック液晶組成物Nと諸特性を比較した結果を第1表に示す。参考までにネマチック組成物A★

第1表

★とネマチック組成物Cの特性も第1表に示した。

【0035】

【表1】

	N I点 (°C)	20°Cにおける粘度 (cP)	$\Delta P_{(20-40)}^{-1}$	$\left(\frac{\Delta V_{th}}{\Delta t}\right)_{0-40}$
組成物M	70.2	27.8	1.49	-7.3
組成物N	71.5	25.6	1.93	-6.0
組成物C	71.8	25.8	-0.48	-9.3
組成物A	72.4	25.2		

【0036】第1表において、 $\Delta V_{th}/\Delta t$ は次式(5)により定義されるしきい値電圧の温度依存性を表すパラメーターである。

【0037】

【数3】

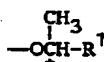
23

$$\frac{\Delta V_{th}}{dt} = \frac{V_{th}(t_1) - V_{th}(t_2)}{t_1 - t_2} \times 1000 \quad (5)$$

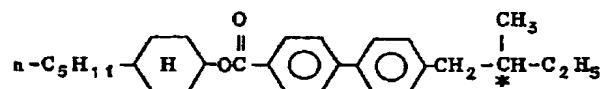
【0038】第1表から判るように、組成物Nは光学活性物質の添加量が少ないため、元の組成物Aに比べてネマチック相上限温度（NI点）の低下は少なく、粘度の上昇も小さく抑えられている。一方、組成物Mは添加量が多いため、NI点では2°C以上低下し、また粘度の上昇も組成物Nに比べて著しい。また、しきい値電圧の温度依存性を比較すると ΔP^{-1} が正である組成物NおよびMは、 ΔP^{-1} が負である組成物Cに比べて $\Delta V_{th}/\Delta t$ の絶対値が小さくなっていることが判る。さらに、組成物NとMとを比べると、組成物Nの $\Delta V_{th}/\Delta t$ の絶対値は組成物Mのそれに比べて小さくなっている。このように組成物Nは、旋回能の温度依存性 ΔP^{-1} が正であるネマチック液晶組成物として総合的に優れた物である。このような液晶組成物の成分として好ましい光学活性物質としては前記の(III)～(V)の式で表される化合物を挙げることができる。これらは、

【0039】

【化19】



【0040】という光学活性部位を有するということです*

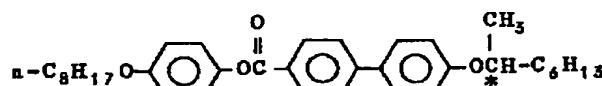


【0042】の0.57重量%を前述のネマチック液晶組成物Aに混合して添加した時の旋回能 P^{-1} の温度依存性を第5図に示す。第5図において、(M1×1)は光学活性物質B-1とC-3を混合して添加した場合を、(B-1)は光学活性物質B-1を単独で0.43重量%添加した場合を、(C-3)は化合物C-3を単独で0.57重量%添加した場合の旋回能 P^{-1} の温度依存性をそれぞれ示す。第5図から(M1×1)は温度による P^{-1} の変化がほとんどないことが判る。また、光学活性物質B-1を0.8重量%と光学活性物質C-3を0.2重量%とをネマチック液晶組成物Aに混合して添加した場合の旋回能 P^{-1} の温度依存性を第5図の(M1×2)に示す。また光学活性物質B-1のみを1.0重量%添加した場合を第5図の(M1×3)に示す。(M1

30 ×2)と(M1×3)とでは温度の上昇と共に旋回能 P^{-1} が急激に大きくなっているのがわかる。そしてB-1の比率が増えるに従って旋回能 P^{-1} の変化は急激になっている。このことは、B-1とC-3の混合比率を変えることにより旋回能 P^{-1} の温度依存性をほぼ一定の値から温度の上昇と共に急激に大きくなるところまで連続的に自由にコントロールできるということを示している。さらに、以下に示す特開昭61-43に示される、S (+)-2-オクタノールを出発原料として得られる、らせんのねじれの方向が左である光学活性物質B-2

【0043】

【化21】

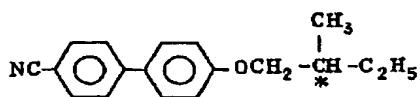


【0044】を0.48重量%と以下に示す光学活性物質C-4

【化22】

50

25

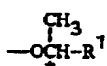


【0045】の0.52重量%を前述のネマチック液晶組成物Aに混合して添加したときの旋回能P⁻¹の温度依存性を第6図に示す。第6図において、(M1×4)は光学活性物質B-2を0.48重量%とC-4を0.52重量%とを混合して添加した場合を、(B-2)は光学活性物質B-2を単独で0.48重量%添加した場合を、(C-4)は光学活性物質C-4を単独で0.52重量%添加した場合をそれぞれ示しており、やはり(M1×4)はP⁻¹の温度による変化が殆どない。また、光学活性物質B-2を0.8重量%と光学活性物質C-4を0.2重量%を混合してネマチック液晶組成物Aに添加した場合の旋回能P⁻¹の温度依存性を第6図の(M1×5)に示す。また、光学活性物質B-2のみを1.0重量%添加した場合を第6図の(M1×6)に示す。

(M1×5)と(M1×6)では温度の上昇と共に旋回能P⁻¹が急激に大きくなっている。B-2の比率が増えるに従っての旋回能P⁻¹の変化は急激になる。やはり、B-2とC-4の混合比率を変えることにより、旋回能P⁻¹の温度依存性をほぼ一定の値から温度の上昇と共に急激に大きくなるところまで連続的に自由にコントロールできることが示されている。以上述べたことから、一般式(Ia)、一般式(Ib)または一般式(Ic)で示される末端基

【0046】

【化23】



30

【0047】を有する光学活性物質を用いれば、室温における旋回能P⁻¹がより大きい、同じ方向のねじりの他の光学活性物質と混合して添加した場合(第5図参照)でも、また逆に室温における旋回能P⁻¹がより小さい、同じ方向のねじりの他の光学活性物質と混合して添加した場合(第6図参照)でも、いずれの場合にも得られる液晶組成物の温度変化による固有ピッチの変化を自由にコントロールすることが可能であることがわかる。本発明の液晶組成物の一方の成分として用いられる光学活性物質の中、前記の(Ia)、(Ib)および(Ic)の一般式で表される化合物としては、前記の(III)式、(IV)式および(V)式で表される、1-メチルアルキルオキシ基を光学活性な部分として有する化合物が好ましい。また、もう一方の光学活性物質として前記の一般式(II)で表される化合物としては、前記の(VI)式および(VII)式で表される化合物が適当である。これらの化合物は例えば以下に示すように入手できる。

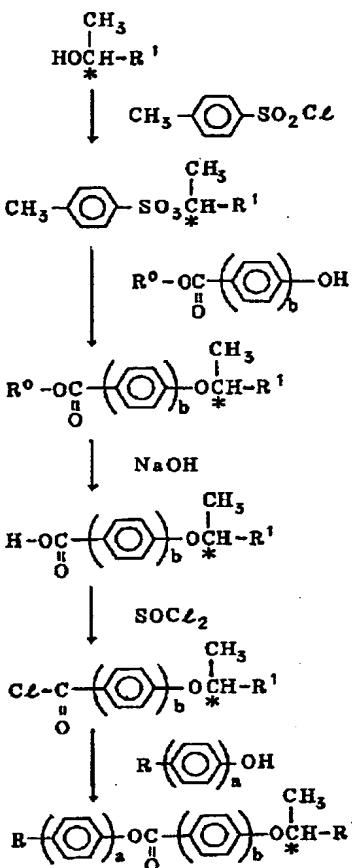
(1) (III)式でV₁が-OOC-である化合物は以下50 【0050】 (3) (III)式でV₁が-CH₂O-また

26

に示すようにして合成できる(特開昭61-43参考)。

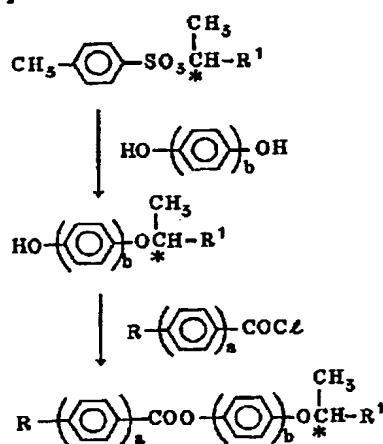
【0048】

【化24】



【0049】(2) (III)式でV₁が-COO-である化合物は次のようにして合成できる。

【化25】



-348-

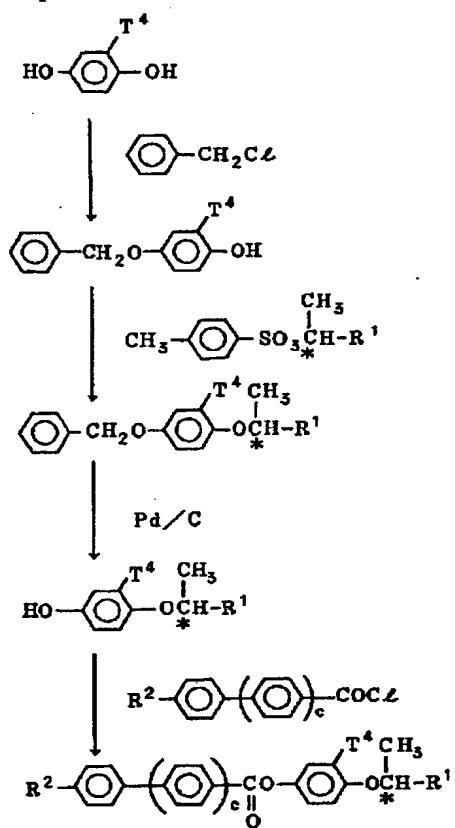
27

は $-OCH_2-$ である化合物は特開昭61-63633に示す方法で合成できる。

(4) (IV) 式で V_2 が $-COO-$ であり、 T^1 、 T^2 および T^3 が水素原子であり、 T^4 がハロゲン原子である化合物、および(IV)式で V_2 が $-COO-$ であり、 T^1 と T^2 の一方がハロゲン原子であり、他方と T^3 および T^4 が水素原子である化合物はそれぞれ次の過程に従って合成できる(特開昭61-210056)。

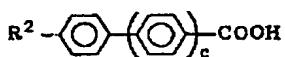
【0051】

【化26】



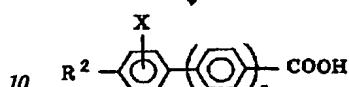
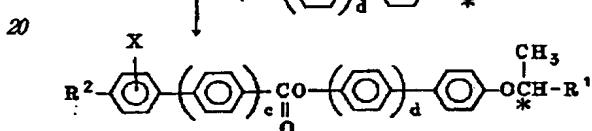
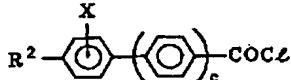
【0052】

【化27】



28

ハロゲン化剤

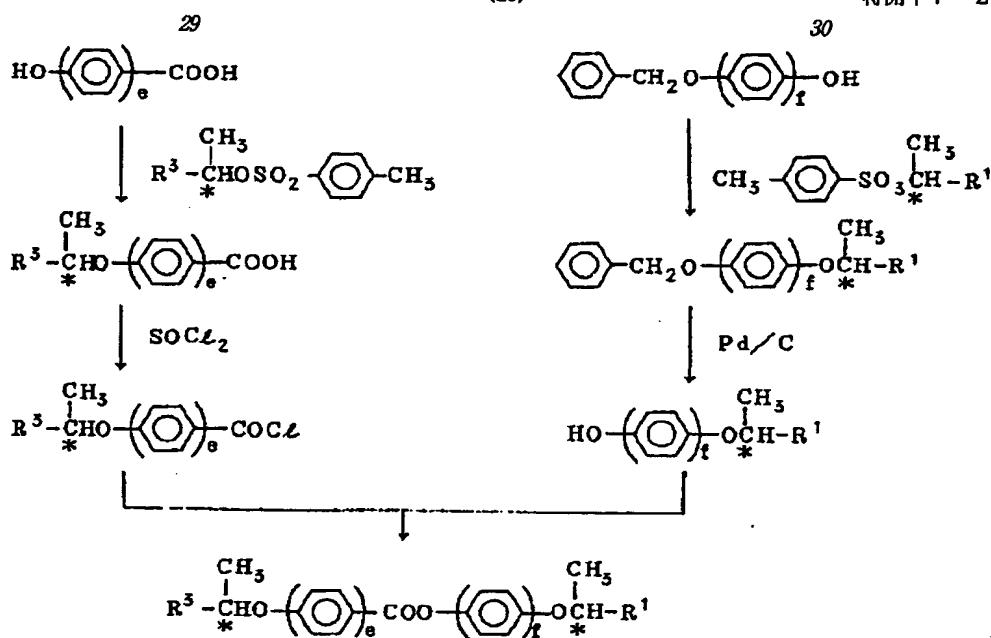
 SOC_6H_5 

【0053】(5) (V)式で V_3 が $-COO-$ である化合物は次の経路に従って合成することができる。

【0054】

【化28】

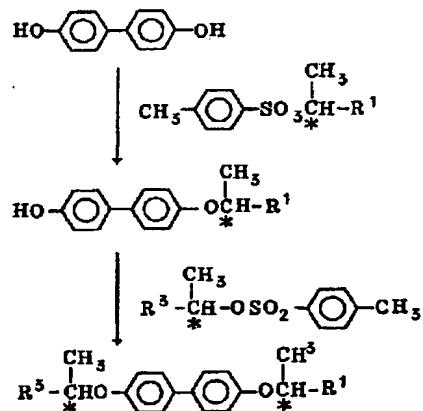
30



【0055】(6) (V) 式で e = 0, f = 2 で V₃ が単結合である化合物は次のようにして合成することができる。

【0056】

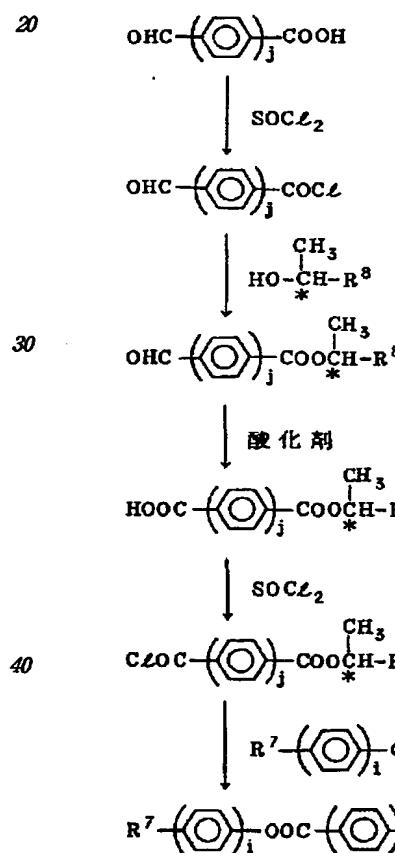
【化29】



【0057】(7) (VII) 式で V₅ が -OCO- である化合物は特開昭60-149548に示される。その合成法を以下に記す。

【0058】

【化30】



【0059】(VI) 式で V₄ が -OCO- であり、W₁ が -COO- である化合物は光学活性 2-メチルブタノールを原料として、前記のルートに準じた合成法により調製することができる。(VI) 式または(VII) 式で表さ

れる幾つかの化合物は市販されている。その一部を第2表に例示する。

* [0060]

* [表2]

第2表

名 称	構 造 式
BDHケミカルズ CB-15	
同 上 C-15	
メルク S1082	
同 上 S811	
チッソ CM-19	
同 上 CM-20	
同 上 ER-M	

【0061】なお、本発明の組成物の成分の一つである (III) 式で表される光学活性物質の原料となる光学活性 2-アルカノールからは前記の (VII) 式で表される化合物も合成される。この化合物は 1-メチルアルコキシカルボニルという光学活性部位を有するということと特徴づけられる物で、これをネマチック液晶に添加した時に誘起されるコレステリック相の旋回能の温度依存性 ΔP^{-1} は負となる。 (III) 式または (VII) 式で表される化合物には、同じ構造式をもつが、光学活性部位の立体配置のみが異なる二種の異性体がそれぞれ存在する。これらの異性体はらせんのねじれ方向のみが互いに逆であるが、他の特性は酷似している。従って、(III) 式で表される光学活性物質と (VII) 式で表される光学活性物質とを組み合わせて、液晶組成物の P^{-1} の温度依存性を調整することにより、らせんのねじれ方向だけ異なるが他の特性は等しい二種のネマチック組成物を容易に得ることができる。たとえば、S (+) - 2-オクタノールを出発原料として得られるねじれ方向が左である、1-メチルアルキルオキシ基をもつ光学活性物質と、S (+) - 2-オクタノールを出発原料として得られるね

じれ方向が左である、1-メチルアルコキシカルボニル基をもつ光学活性物質とを組み合わせることも可能であるし、また、R (-) - 2-オクタノールを出発原料として得られるねじれ方向が右の 1-メチルアルキルオキシ基をもつ光学活性物質と、R (-) - 2-オクタノールを出発原料として得られるねじれ方向が右である 1-メチルアルコキシカルボニル基をもつ光学活性物質とを組み合わせることも可能である。

【0062】本発明で重要なことは、(Ia)、(Ib) および (Ic) 式で表される化合物からなる群より選ばれた化合物と (II) 式で表される化合物を混合してネマチック液晶組成物に添加して、旋回能の温度依存性をコントロールする時には両方の化合物のらせんのねじり方向が同じでなければならないということである。また、(Ia)、(Ib) および (Ic) 式で表される化合物よりなる群より二つ以上の化合物を選び混合してネマチック液晶組成物に添加する場合でもこれらの化合物のねじり方向は同じでなければならない。これらの光学活性化合物のらせんのねじれ方向はコンタクト法などの既知の手法によって確認すればよい (G. W. Gray および

D. G. McDonnell, Mol. Cryst. Liq. Cryst., vol. 34 (Letters), (1977) pp 211 参照). 本発明の液晶組成物の成分として用いる光学活性物質の、得られる液晶組成物中に占める含量は、一般式 (Ia)、(Ib) および (Ic) 式で表される化合物からなる群より選ばれた化合物と (II) 式で表される化合物両者の合計で 0. 05~1.0 重量%、より好ましくは 0. 05~5 重量% である。光学活性化合物の添加量が 0. 01 重量% 未満では、得られる液晶組成物のらせんピッチを所望の短さにできないので、好ましくない。又光学活性物質の添加量が 1.0 重量% を越えると得られる液晶組成物のネマチック相温度範囲が著しく狭くなるので、やはり好ましくない。

【0063】

【発明の効果】本発明によってもたらされる利点を述べると、

(ア) 温度変化による旋回能 P^{-1} の変化をほとんど零にした液晶組成物が容易に得られるので、SBE 方式、DGH 方式、PC 方式などへの適用が容易で、その結果、視角が広く、コントラストが高く、そして応答速度の大きい液晶表示素子が得られる。

(イ) 旋回能 P^{-1} の温度による変化を自由にコントロールされた液晶組成物を容易に得ることができるので、TN 方式へ適用して、周囲の温度変化による表示品質の低下の少ない良好な液晶表示素子が得られる。

(ウ) 本発明の液晶組成物においてはらせんのねじれ方向が同じ向きの光学活性化合物を用いているので、らせ

んのねじれ方向が右回りの光学活性物質とらせんのねじれ方向が右回りの光学活性物質と併せて含有する液晶組成物において必然的に生じるねじれ方向の逆転現象を回避することができる。

(エ) らせんのねじり方向が同一の光学活性物質を用いているため、右ねじりの光学活性物質および左ねじりの光学活性物質を混合して使う場合と比べて、少ない量の添加で所定のピッチが得られる。

(オ) 添加量が少なくて済むため、元のネマチック液晶組成物の特性に余り影響が出ない。

(カ) 一般に、ネマチック液晶化合物に比べて高価である光学活性物質の添加量が少なくて済むため、比較的安価にネマチック液晶組成物が得られる。

(キ) 同一のねじり方向の光学活性物質を用いているため、右ねじりおよび左ねじりの光学活性物質を混合して用いる場合のように、混合比率の制限がないので、固有ピッチの温度変化による変化をコントロールするのが容易である。前記の (ア) ~ (キ) のほかに、本発明の効果は以下の実施例に示される。

【0064】

【実施例】以下に実施例、参考例および比較例により本発明を詳述するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。以下の例においてらせんピッチ P はカノー (Cano) ウェッジ法にて測定した。

参考例 1

以下に示す

【0065】

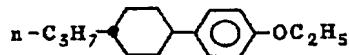
【化 31】

35



36

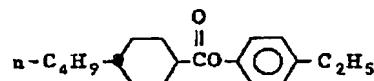
10重量%



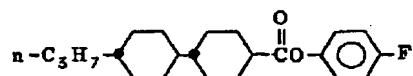
10



6



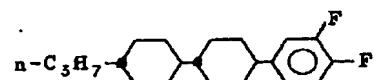
7重量%



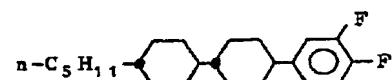
5



28



17

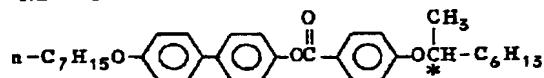


17

【0066】からなるネマチック液晶組成物Dの100重量部に光学活性物質としてR(-)-2-オクタノールを出発原料として得られる、特開昭61-43に示されるらせんのねじれ方向が右である次式

【0067】

【化32】



【0068】で表される化合物B-3を1重量部添加し*

*でネマチック液晶組成物を調製した。この組成物をポリビニルアルコールをコーティングした基板表面をラビング処理した、セルギャップ9μmのセルに封入してTN液晶セルを作成した。このTN液晶セルのしきい値電圧を種々の温度において測定した結果を第7図に示す。しきい値電圧の温度依存性を(5)式にて定めた $\Delta V_{th}/\Delta t$ の値で示すと、このTN液晶セルの温度依存性は第3表のようになる。

【0069】

【表3】

第3表

		参考例1	比較例1
$\Delta V_{th}/\Delta t$	-30~25°C	0.0	-3.8
	25~80°C	-5.5	-8.7

【0070】これは、後記するように化合物B-3の添加により得られたネマチック液晶組成物の旋回能の温度依存性 ΔP^{-1} が正となることにより得られたものである。

比較例1

参考例1に示すネマチック液晶組成物Dの100重量部に前述の光学活性物質C-1を0.1重量部添加したネ

マチック液晶組成物を参考例1と同様のTNセルに封入してそのしきい値電圧を測定した。その結果を参考例1の結果とともに第7図に示す。また、しきい値電圧の温度依存性を第3表に示す。

参考例2および比較例2

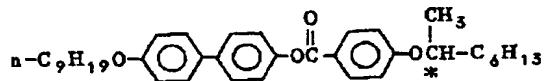
参考例1に示すネマチック液晶組成物Dの100重量部に光学活性物質としてS(+)-2-オクタノールを出

37

発原料として得られる、特開昭61-43に示されるらせんのねじれ方向が左である次式

【0071】

【化33】



【0072】にて表される化合物B-4を1.6重量部添加してネマチック液晶組成物を調製した。得られたネマチック組成物を参考例1と同様のTNセルに封入し*10 【表4】

第4表

		参考例2	比較例2
$\Delta V_{th}/\Delta t$	-30~25°C	+3.3	-4.7
	25~80°C	-3.3	-6.5

【0074】参考例2と比較例2とを比較すると、25~80°Cではしきい値電圧の温度依存性 $\Delta V_{th}/\Delta t$ が参考例2では比較例2の約半分になっている。また、低温側では $\Delta V_{th}/\Delta t$ の値は参考例2では通常のしきい値電圧の温度依存性とは逆の正値になっている。第8図からも明らかなように参考例2では30°C付近がしきい値電圧 V_{th} の極大値になっている。これは低温側では組成物の弾性定数その他の温度変化による影響よりも固有ピッチの増大の方が、 V_{th} の温度変化により大きな効果を与えるが、高温側では弾性定数の温度変化による効果の方が顕著であるためと考えられる。このようにしきい値電圧に極大値が現れることは、今まで知られている液晶組成物には見られなかった現象である。従来の技術では、低温になると共に液晶表示素子のしきい値電圧 V_{th} が単調に増加し、駆動電圧は V_{th} に対して相対的に低くなるために、通常は液晶の粘度の上昇も影響して、表示の応答速度が小さくなってしまう。しかし、式(Ia)、(Ib)または(Ic)で表される光学活性化合物を添加した組成物を用いることにより、高温側での V_{th} の低下を抑制できるとともに、また、低温側での V_{th} の上昇を抑制できるため低温域では V_{th} に対して相対的に高い駆動電圧が液晶表示素子に印加されることになるので、低温域での粘度上昇により応答が遅くなることを補償することができる。また、しきい値電圧の温度依存性*40

*て、そのしきい値電圧を測定した結果を第8図に示す。また、この結果からしきい値電圧の温度依存性 $\Delta V_{th}/\Delta t$ を算出し、第4表に示す。比較例として液晶組成物Dの100重量部にコレステリルノナノエイト0.2重量部を添加したネマチック組成物について参考例2と同様のTN液晶セルを作成し、そのしきい値電圧の温度依存性を調べた。その結果を参考例2の結果とともに第8図および第4表に示す。

【0073】

【表4】

※を小さくできることによって、換言すれば $\Delta V_{th}/\Delta t$ の絶対値を小さくできることによって、液晶表示素子の

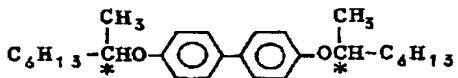
コントラストの面でも良好な表示が広い温度範囲にわたって得られる。

20 参考例3

参考例1にしめすネマチック液晶組成物Dの100重量部に光学活性物質としてR(-)-2-オクタノールを出発原料として得られる、らせんのねじれ方向が右である次式

【0075】

【化34】



【0076】で表される化合物B-5を0.25重量部添加してネマチック液晶組成物を調製した。得られた組成物を参考例1と同様のTNセルに封入して、そのしきい値電圧を測定した結果を第9図に示す。また、第9図の結果からしきい値電圧の温度依存性 $\Delta V_{th}/\Delta t$ を算出し、第5表に示す。比較として比較例1の結果を第9図および第5表に再記する。

【0077】

【表5】

第5表

		参考例3	比較例1
$\Delta V_{th}/\Delta t$	-30~25°C	-1.1	-3.8
	25~80°C	-6.0	-8.7

【0078】参考例3ではしきい値電圧の温度依存性がかなり小さくなっているのが判る。

参考例4

参考例1にしめすネマチック液晶組成物Dの100重量

部に光学活性物質として構造式は参考例3に示したB-5と同じであるが、S(+)-2-オクタノールを出発原料として得られるらせんのねじれ方向が左である化合物B-6を0.5重量部添加してネマチック液晶組成物

を調製した。この組成物を参考例1と同様のTNセルに封入して、そのしきい値電圧を測定した結果を第10図に示す。また、第10図の結果からしきい値電圧の温度依存性 $\Delta V_{th}/\Delta t$ を算出し、第6表に示す。比較とし*

第6表

	参考例4	比較例2
$\Delta V_{th}/\Delta t$	-30~25°C	+1.5
	25~80°C	-4.5
		-6.5

*で比較例2の結果を第10図および第6表に再記する。

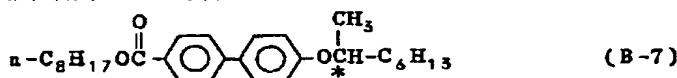
【0079】

【表6】

【0080】参考例4では参考例2の場合と同じように低温域でしきい値電圧の温度依存性が通常とは逆の正值となる傾向を示している。

参考例5および比較例3

一般式(Ia)、(Ib)または(Ic)で表される光学活性化合物に属する光学活性物質として、以下に示す1※

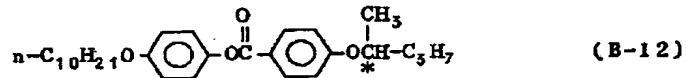
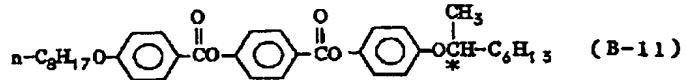
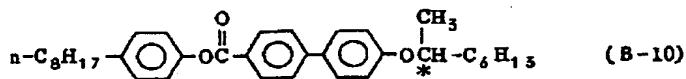
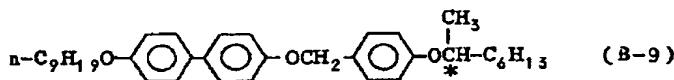
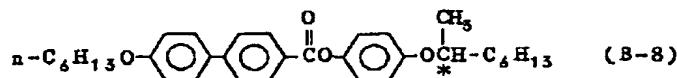


※0個の化合物と前述のB-1~B-6の6個の化合物を

前述のネマチック液晶組成物Aの100重量部にそれぞれ単独で1~5重量部添加して、16個のネマチック液晶組成物をそれぞれ調製した。

【0081】

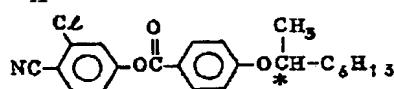
【化35】



【0082】

【化36】

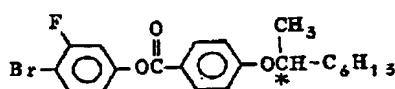
41



42

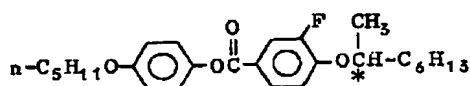
(B-13)

42



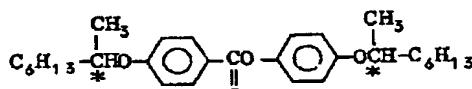
(B-14)

42



(B-15)

42



(B-16)

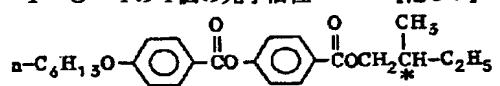
【0083】これらのネマチック液晶組成物について種々の温度にてそのらせんの固有ピッチをカノー (Can o) ウェッジ法により測定し、その結果から算出した旋回能の温度依存性を規格化された ΔP^{-1} (20-40) の値にて第7表に示す。比較のためネマチック液晶組成物Aの100重量部に次に示す6個の光学活性物質C-5～C-10と前述のC-1～C-4の4個の光学活性

物質をそれぞれ単独で0.5～5重量部添加して10個のネマチック液晶組成物を調製し、参考例5と同様にしてらせんの固有ピッチを測定し旋回能の温度依存性を算出した。得られた ΔP^{-1} (20-40) の値を第7表に示す。

【0084】

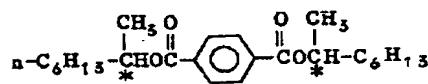
【化37】

20



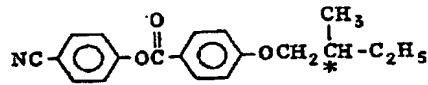
(C-5)

20



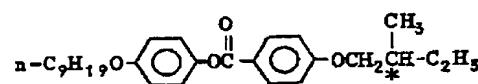
(C-6)

20



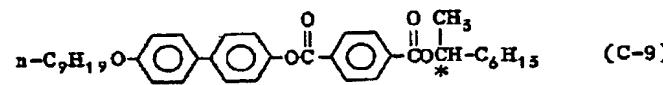
(C-7)

20



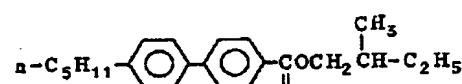
(C-8)

20



(C-9)

20



(C-10)

【0085】

* * 【表7】
第7表

参考例 5		比較例 3	
添加した化合物	ΔP^{-1} (20~40)	添加した化合物	ΔP^{-1} (20~40)
B - 1	1.93	C - 1	-0.48
B - 2	0.92	C - 2	-0.26
B - 3	1.88	C - 3	-0.28
B - 4	1.93	C - 4	-0.75
B - 5	0.77	C - 5	-0.63
B - 6	0.77	C - 6	-0.94
B - 7	1.31	C - 7	-0.68
B - 8	1.35	C - 8	-0.43
B - 9	1.86	C - 9	-0.13
B - 10	1.09	C - 10	-0.69
B - 11	1.05		
B - 12	0.57		
B - 13	1.61		
B - 14	1.85		
B - 15	0.38		
B - 16	0.84		

【0086】このように一般式 (Ia)、(Ib) または (Ic) で表される光学活性物質を添加した組成物においては旋回能の温度依存性を表す ΔP^{-1} の値が正の値をとることが特徴であり、その効果としてこの組成物を用いた液晶表示素子のしきい値電圧の、温度上昇に伴う低下を抑制することができる。

実施例 1

前述の光学活性物質 B - 1 と C - 3 を混合比率を変えて、前述のネマチック組成物 A に合計して 1 重量%になるように添加して、得られた液晶組成物の旋回能 P^{-1} の温度依存性を測定した。光学活性物質 B - 1 と C - 3 のねじり方向が同じであることはコンタクト法にて確定した。B - 1 と C - 3 の混合比率を変えたときの 20~70°C での ΔP^{-1} の変化を第 11 図に示す。B - 1 の添加量が 0.43 重量% の時に $\Delta P^{-1} = 0$ となる。これはこの時 20~70°C の間で固有ピッチ P が変化しないことを示す。

比較例 4

前述の光学活性物質 C - 1 とねじりが逆向きの前述の光学活性物質 C - 2 を混合比率を変えて、前述のネマチック組成物 A に合計して 1 重量% になるように添加して

得られた液晶組成物の旋回能 P^{-1} の温度依存性を測定した。C - 1 の添加量を 0 重量% から約 0.2% おきに 1 重量% まで変えた場合の結果を第 12 図に示す。C - 1 の添加量が 0.6 重量% 付近で P^{-1} が 0 になる温度が存在し、この温度の前後で P^{-1} の符号が違ってくる。C - 1 と C - 2 の混合比率を変えたときの 20~70°C での ΔP^{-1} の変化を第 13 図に示す。C - 1 の添加量が 0.46 重量% である時に $\Delta P^{-1} = 0$ となるが、0.6 重量% 付近では 20~70°C の間で $P^{-1} = 0$ となる温度が存在するため、 ΔP^{-1} が発散している。これは第 (4) 式を見れば明らかのように、 $P^{-1}(20)$ と $P^{-1}(70)$ の符号が異なっているため、式の前半部分の $P^{-1}(20)$ と $P^{-1}(70)$ の差と和の比の絶対値は必ず 1 以上になっており、従って ΔP^{-1} の絶対値は必ず 4 以上になる。そして、ある混合比では $P^{-1}(20) = P^{-1}(70)$ となり、第 (4) 式の右辺で分母が 0 となるために ΔP^{-1} は発散することになる。実施例 1 と比較例 4 を比べたとき、実施例 1 では ΔP^{-1} はゆるやかに変化しているが、比較例 4 では右ねじりおよび左ねじりの二種の光学活性物質を混合しているために ΔP^{-1} が発散してしまう混合比率が存在する。また、 P^{-1} がほとんど変化しな

45

い（すなわち $-0.1 \leq \Delta P^{-1} \leq 0.1$ ）混合比率の巾を比べてみると、実施例1では $0.32 \sim 0.53$ 重量%と割に広いのに比べ、比較例4では $0.41 \sim 0.49$ 重量%と半分の巾しかない。実施例1の方が比較例4よりも $\Delta P^{-1} \approx 0$ （すなわち $-0.1 \leq \Delta P^{-1} \leq 0.1$ ）となる混合比率の巾が広いため、固有ピッチPを温度によらず一定にするのが容易であることがわかる。さらに、 P^{-1} が温度の上昇と共に増大する（ $0.1 \leq \Delta P^{-1}$ ）混合比率の巾を比べてみると、実施例1では $0.53 \sim 1.0$ 重量%と非常に広いのに比べ、比較例4では*10

46

*発散する直前の $0.5 \sim 0.59$ 重量%と非常に狭い。実施例1の方が比較例4よりも $0.1 \leq \Delta P^{-1}$ となる混合比率の巾が非常に広いため、しきい値電圧V_{th}の温度依存性を小さくする目的で固有ピッチの温度依存性を調整するのが容易である。また、 $\Delta P^{-1}=0$ 時の 20°C での P^{-1} を前記の(3)式を用いて概算してみると第8表のようになり、 $P^{-1}(20)$ の値は実施例1の方が大きい。

【0087】

第8表

	実施例1	比較例4
$P^{-1}(20)$	0.036	0.028

【0088】さらに、 ΔP^{-1} が大きい時の 20°C での P^{-1} を比べてみると、第9表のようになる。

※【0089】

※【表9】

第9表

	実施例1	比較例4
$\Delta P^{-1}(20\sim70)$	1.41	1.58
$P^{-1}(20)$	0.0104	0.0044

【0090】 $\Delta P^{-1}(20\sim70)$ の値が近いところを選んだが、 $P^{-1}(20)$ の値は実施例1に比べて比較例4では半分以下である。これは所定の固有ピッチを得るために、(1)式から明らかなように、実施例1は比較例4の半分以下の光学活性物質の添加量で済むということを示している。光学活性物質の添加量が少なくて済むということは、それだけ安価で、元のネマチック液晶組成物の特性に与える影響が少ないという二つの利点をもっている。

実施例2

一般式(III)に含まれる、S (+)-2-オクタノールを出発原料として得られるねじれ方向が左である前述の光学活性物質B-4とねじり方向が同一の、S (+)-2-オクタノールを出発原料として得られる(VII)式に属するねじれ方向が左である前述の光学活性物質C-9を混合比率を変えて、前述のネマチック液晶組成物Aに、合計して1重量%になるように添加して、得られた液晶組成物の旋回能 P^{-1} の温度依存性を測定した。光学活性物質B-4とC-9のらせんのねじれ方向が同じであることはコンタクト法で確認した。B-4とC-9の混合比率を変えたときの $20\sim70^{\circ}\text{C}$ での ΔP^{-1} の変化を第14図に示す。B-4の添加量が 0.28 重量%の時に $\Delta P^{-1}=0$ となり、 $\Delta P^{-1} \approx 0$ ($-0.1 \leq \Delta P^{-1} \leq 0.1$)となる混合比率は $0.83 \sim 0.89$ 重量%と巾が狭い。そして、 $0.1 \leq \Delta P^{-1}$ となる混合比率は $0.83 \sim 0.7$ 重量%と巾が狭く、 ΔP^{-1} の発散する付近である。実施例2の方が比較例5よりも $\Delta P^{-1} \approx 0$ となる混合比率の巾が著しく広いため、固有ピッチPを温度によらず一定にするのが容易である。また、実施例2の方が比較例5よりも $0.1 \leq \Delta P^{-1}$ となる混合比率の巾が著しく広いため、しきい値電圧V_{th}の温度依存性を小さくするために、固有ピッチPの温度依存性を調整するのが容易である。また、 $\Delta P^{-1}=0$ 時の 20°C での P^{-1} を概算してみると第10表のようになる。

となる混合比率は $0.46 \sim 1.0$ 重量%と非常に巾広い。

比較例5

前述の光学活性物質C-3とねじり方向が逆の前述の光学活性物質C-6を混合比率を変えて、前述のネマチック液晶組成物Aに、合計して1重量%になるように添加して、液晶組成物の旋回能 P^{-1} の温度依存性を測定した。C-3とC-6の混合比率を変えたときの $20\sim70^{\circ}\text{C}$ での ΔP^{-1} の変化を第15図に示す。C-3の添加量が 0.86 重量%の時に $\Delta P^{-1}=0$ となり、 $\Delta P^{-1} \approx 0$ ($-0.1 \leq \Delta P^{-1} \leq 0.1$)となる混合比率は $0.83 \sim 0.89$ 重量%と巾が狭い。そして、 $0.1 \leq \Delta P^{-1}$ となる混合比率は $0.83 \sim 0.7$ 重量%と巾が狭く、 ΔP^{-1} の発散する付近である。実施例2の方が比較例5よりも $\Delta P^{-1} \approx 0$ となる混合比率の巾が著しく広いため、固有ピッチPを温度によらず一定にするのが容易である。また、実施例2の方が比較例5よりも $0.1 \leq \Delta P^{-1}$ となる混合比率の巾が著しく広いため、しきい値電圧V_{th}の温度依存性を小さくするために、固有ピッチPの温度依存性を調整するのが容易である。また、 $\Delta P^{-1}=0$ 時の 20°C での P^{-1} を概算してみると第10表のようになる。

【0091】

【表10】

第10表

	実施例2	比較例5
$P^{-1}(20)$	0.061	0.032

【0092】 $P^{-1}(20)$ の値は実施例2に比べて比較例5は約半分である。さらに ΔP^{-1} が大きいときの 20 ℃での P^{-1} を比べてみると、第11表のようになる。 * 【0093】
【表11】

第11表

	実施例2	比較例5
$\Delta P^{-1}(20-70)$	1.52	1.92
$P^{-1}(20)$	0.0101	0.0056

【0094】 $P^{-1}(20)$ の値は実施例2に比べて比較例5では約半分である。つまり実施例2では比較例5に比べて光学活性物質の添加量が半分で済むので、元のネマチック液晶組成物の特性に与える影響が少ない点ですぐれている。

実施例3

一般式(IV)に属する、特開昭61-267540に記載された、R(-)-2-オクタノールを出発原料として得られるねじれ方向が右である前述の光学活性物質B-14と、ねじれ方向が同じく右である前述の光学活性物質C-3とを混合比率を変えて、前述のネマチック液晶組成物Aに、合計して1重量%になるように添加して、得られた液晶組成物の旋回能 P^{-1} の温度依存性を測定した。光学活性物質B-14とC-3のらせんのねじれ方向が同じであることはコンタクト法により確認した。B-14とC-3の混合比率を変えたときの20~※

※70℃での ΔP^{-1} の変化を第16図に示す。B-14の添加量が0.45重量%の時に $\Delta P^{-1}=0$ となり、 $\Delta P^{-1} \approx 0$ ($-0.1 \leq \Delta P^{-1} \leq 0.1$) となる混合比率は0.31~0.55重量%と非常に巾が広くなっている。また、 $0.1 \leq \Delta P^{-1}$ となる混合比率は0.55~1.0重量%と非常に巾広い。実施例3と比較例5を比べてみると、実施例3の方が比較例5よりも $\Delta P^{-1} \approx 0$ となる混合比率の巾が著しく広いため、固有ピッチPを温度によらず一定にするのが容易である。また、実施例3の方が比較例5よりも $0.1 \leq \Delta P^{-1}$ となる混合比率の巾が著しく広いため、しきい値電圧Vthの温度依存性を小さくする目的で、固有ピッチPの温度依存性を調整するのが容易である。また、 $\Delta P^{-1}=0$ の時の20℃での P^{-1} を概算してみると第12表のようになる。

【0094】

【表12】

第12表

	実施例3	比較例5
$P^{-1}(20)$	0.037	0.032

【0095】 $P^{-1}(20)$ の値は実施例3の方が比較例5よりも大きい。さらに ΔP^{-1} が大きい時の20℃での P^{-1} を比べてみると、第13表のようになる。 ★ 【0096】
【表13】

第13表

	実施例3	比較例5
$\Delta P^{-1}(20-70)$	1.21	1.92
$P^{-1}(20)$	0.0094	0.0056

【0097】 $P^{-1}(20)$ の値は実施例3の方が比較例5の約2倍である。つまり実施例3では比較例5に比べて光学活性物質の添加量が少なくて済むので、元のネマチック液晶組成物の特性に与える影響が少ない点ですぐ

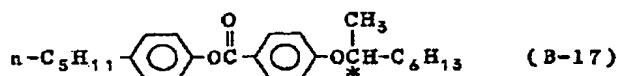
49

れている。実施例1、実施例2および実施例3では一般式(III)や一般式(IV)で示されるような ΔP^{-1} (20-70)が正で非常に大きい光学活性物質とねじり方向が同一で ΔP^{-1} (20-70)が負でその絶対値が割と小さい光学活性物質とを組み合わせて、旋回能 P^{-1} の温度依存性をなくしたり、しきい値電圧Vthの温度依存性を小さくするために、固有ピッチPの温度依存性を容易に調整することが可能であることを示した。これらから、しきい値電圧Vthの温度依存性を小さくするために、固有ピッチPの温度依存性を調整する目的のために¹⁰ ΔP^{-1} が正で非常に大きい光学活性物質とねじり方向が同一で ΔP^{-1} が負でその絶対値が小さい光学活性物質を組み合わせれば、 $\Delta P^{-1} \geq 0$ となる混合比率の巾を広くできるので、非常に容易に目的が達せられることがわかる。なお、添加量が少なくて済むという点ではどちらの成分も室温付近での固有ピッチPが短いほど望ましい。

*
実施例4~6および比較例6
一般式(III)で示される、特開昭61-43に記載された、S(+)-2-オクタノールを出発原料として得られるねじれ方向が左である光学活性物質B-17

【0098】

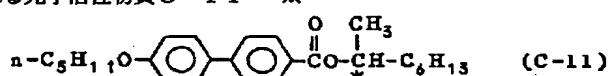
【化38】



【0099】と、ねじれ方向が同じく左である特開昭60-149548に示される、S(+)-2-オクタノールを出発原料として得られる光学活性物質C-11

※【0100】

【化39】



【0101】を混合比率を変えて前述のネマチック液晶組成物Dに合計して、得られる組成物の25℃での固有ピッチが80μmになるように添加して、第14表に示す四つのネマチック組成物を調製した。第14表にはそれぞれの組成物でのB-17とC-11の混合比率と合★

★計の添加量と ΔP^{-1} (20-40)を示した。光学活性物質B-17とC-11のねじれ方向が同じであることはコンタクト法にて確認した。

【0102】

【表14】

第14表

	B-17の混合比率	合計の添加量	ΔP^{-1} 20-40
実施例 4	2.4 重量%	2.4 重量%	1.79
5	0.75 "	0.83 "	1.21
6	0.40 "	0.50 "	0.55
比較例 6	0 "	0.12 "	-0.03

【0103】これら四種の組成物を参考例1と同様のTNセルに封入してそのしきい値電圧を測定した。その結果を第17図に示し、第17図の結果からしきい値電圧

の温度依存性を算出し、第15表に示す。

【0104】

【表15】

第 15 表

	$\Delta V_{th}/4t$	
	-30~25°C	25~80°C
実施例 4	+10.7	-3.5
実施例 5	0	-6.7
実施例 6	-1.8	-7.3
比較例 5	-4.2	-7.8

【0105】第17図および第15表より、実施例4は低温側ではしきい値の温度依存性が通常とは逆に正値になり、高温側では $\Delta V_{th}/\Delta t$ の絶対値が非常に小さくなっているのが判る。実施例5および実施例6は比較例6と比べて高温側では大きな差はないが、低温側では $\Delta V_{th}/\Delta t$ の絶対値が非常に小さくなってしまっており、特に実施例5では温度によらず一定となっている。このように互いにねじり方向が同一である一般式(Ia)の光学活性物質と一般式(II)の光学活性物質を組み合わせることにより、旋回能の温度依存性を調整し、しきい値電圧の温度依存性を小さくすることができる。

実施例7

一般式(III)に属する特開昭61-43に示される、S(+)-2-ペンタノールを出発原料として得られる、ねじれ方向が左である前述の光学活性物質B-12とねじれ方向が同じである前述の光学活性物質C-9とを、混合比率を変えて前述のネマチック液晶組成物Aに合計して1重量%になるように添加して液晶組成物をつくり、その旋回能P⁻¹の温度依存性を測定した。B-1 30

2とC-9の混合比率を変えたときの20~70°Cでの*

第 16 表

	実施例7	比較例4
$\Delta P^{-1} (20-70)$	0.01	0.14
$P^{-1} (20)$	0.048	0.021

【0107】P⁻¹(20)の値は実施例7に比べて比較例4では約半分である。つまり、実施例7では比較例4に比べて光学活性物質の量が少なくて済む。

実施例8

一般式(IV)に属する、特開昭61-210056に記載される、S(+)-2-オクタノールを出発原料として得られるらせんのねじれ方向が左である前述の光学活性物質B-15と、らせんのねじれ方向が同じく左である前述の光学活性物質C-9とを混合比率を変えて、前述のネマチック液晶組成物Aに合計して1重量%になるように添加して、得られた液晶組成物の旋回能P⁻¹の温度依存性を測定した。化合物B-15と化合物C-9の 50

* ΔP^{-1} の変化を第18図に示す。B-12の添加量が0.57重量%の時に $\Delta P^{-1}=0$ となり、 $\Delta P^{-1}=0$ (-0.1 ≤ ΔP^{-1} ≤ 0.1)となるB-12の添加量は0.14~0.74重量%と非常に巾が広くなっている。比較例4および比較例5と比べても $\Delta P^{-1}=0$ となる混合比率の巾は著しく広い。従来の技術では、ねじり方向が逆の光学活性物質を混合しているため、 $\Delta P^{-1}=0$ となるのは ΔP^{-1} が発散する付近になってしまふ。それにより必然的に $\Delta P^{-1}=0$ となる混合比率の巾は非常に狭くなり、固有ピッチを温度によらず一定にするためには、非常に微妙な混合比率の調整を必要とする。一方、本発明においては同一のねじり方向の光学活性物質を混合しているので、 $\Delta P^{-1}=0$ となる混合比率の巾を広くできる。従ってネマチック液晶組成物の固有ピッチの温度依存性をコントロールするのが極めて容易である。さらに、 $\Delta P^{-1}=0$ での20°Cでの旋回能P⁻¹の値を比較例4と比べてみると第16表に示すようになる。

【0106】

【表16】

混合比率を変えたときの20~70°Cでの ΔP^{-1} の変化を第19図に示す。化合物B-15の添加量が0.63重量%の時に $\Delta P^{-1}=0$ となり、 $\Delta P^{-1}=0$ (-0.1 ≤ ΔP^{-1} ≤ 0.1)となる添加量は0.1~0.88重量%と非常に巾が広くなっている。比較例4および比較例5と比べても $\Delta P^{-1}=0$ となる混合比率の巾は著しく広いので、固有ピッチの温度依存性をコントロールするのが極めて容易であることがわかる。さらに $\Delta P^{-1}=0$ となる混合比率での20°Cの旋回能P⁻¹の値を比較例4と比べてみると第17表に示すようになる。

【0108】

【表17】

第 17 表

	実施例 8	比較例 4
ΔP^{-1} (20-70)	0.01	0.14
P^{-1} (20)	0.046	0.021

【0109】 P^{-1} (20) の値は実施例 8 は比較例 4 の 2 倍以上である。つまり、実施例 8 は比較例 4 に比べて光学活性物質の量が少なくて済む。

実施例 9

一般式 (V) に属する、R (-) - 2 - オクタノールを出発原料として得られるらせんのねじれ方向が右である前述の光学活性物質 B - 16 と、構造は前述の化合物 C - 9 と同じだがらせんのねじれ方向が右である光学活性物質 C - 12 を混合比率を変えて、前述のネマチック液晶組成物 A に、合計して 1 重量% になるように添加して、得られた液晶組成物の旋回能 P^{-1} の温度依存性を測定した。各混合比率における 20 ~ 70°C での ΔP^{-1} を*

* 第 20 図に示す。化合物 B - 16 の添加量が 0. 22 重量% の時に $\Delta P^{-1} = 0$ となり、 $\Delta P^{-1} \approx 0$ ($-0.1 \leq \Delta P^{-1} \leq 0.1$) となる添加量は 0. 0 ~ 0. 41 重量% と巾が広い。実施例 9 は比較例 4 および比較例 5 と比べても $\Delta P^{-1} \approx 0$ となる混合比率の巾が著しく広いので、固有ピッチの温度依存性をコントロールするのが極めて容易である。また、 $\Delta P^{-1} = 0$ の時の 20°C での旋回能 P^{-1} の値を前記の (3) 式を用いて概算してみると第 18 表に示すようになる。

【0110】

【表 18】

第 18 表

	実施例 9	比較例 4
P^{-1} (20)	0.048	0.028

【0111】 P^{-1} (20) の値は実施例 9 の方が比較例 4 に比べて約 2 倍大きい。これは所定の固有ピッチを得るために、(1) 式から明らかのように実施例 9 は比較例 4 の半分位の光学活性物質の添加量で済むということを示している。光学活性物質の添加量が少なくて済むということには、その分安価で、元のネマチック液晶組成物の特性に影響を与えないということの二つの利点がある。

実施例 10

前述の光学活性物質 B - 5 と C - 3 を混合比率を変え、前述のネマチック組成物 A に合計して 1 重量% になるように添加して、得られた液晶組成物の旋回能 P^{-1} の温度依存性を測定した。各混合比率における 20 ~ 70°C での ΔP^{-1} を第 21 図に示す。化合物 B - 5 の添加量が 0. 40 重量% の時に $\Delta P^{-1} = 0$ となり、 $\Delta P^{-1} \approx 0$ 40

※ ($-0.1 \leq \Delta P^{-1} \leq 0.1$) となる混合比率は 0. 3 0 ~ 0. 55 重量% と巾が広くなっている。また、0. 1 $\leq \Delta P^{-1}$ となる混合比率は 0. 55 ~ 1. 0 重量% と非常に巾が広い。実施例 10 を比較例 5 と比べると、実施例 10 の方が比較例 5 よりも $\Delta P^{-1} \approx 0$ となる混合比率の巾が著しく広いため、固有ピッチ P を温度によらず一定にするのが容易である。また、実施例 10 の方が比較例 5 よりも 0. 1 $\leq \Delta P^{-1}$ となる混合比率の巾が著しく広いため、しきい値電圧 V_{th} の温度依存性を小さくする目的で、固有ピッチ P の温度依存性を調整するのが容易である。また、 $\Delta P^{-1} = 0$ の時の 20°C での P^{-1} を概算してみると第 19 表のようになる。

【0112】

【表 19】

第 19 表

	実施例 10	比較例 5
P^{-1} (20)	0.048	0.032

【0113】 P^{-1} (20) の値は実施例 10 に比べて比較例 4 はかなり小さい。つまり実施例 10 では比較例 5 に比べて光学活性物質の添加量が少なくて済むので、元のネマチック液晶組成物の特性に与える影響が少ない点

で優れている。SBE 方式に適用する場合の通常のセル厚 7 μm 位を考えると、固有ピッチ P の値としては 10 μm 程度にしてやる必要がある。実施例 7 の場合に $P = 10 \mu\text{m}$ にするために必要な添加量の合計は 2. 5 重量

55

%となり、実施例8では2.2重量%となり、実施例9では2.1重量%となり、実施例10では2.1重量%となる。一方、比較例4の場合では $P = 10 \mu\text{m}$ にするためには添加量の合計は4.8重量%となる。比較例4の光学活性物質C-1は室温では透明な液体であるため、得られる液晶組成物のNI点はその添加量がかなり多くなっていることにより、かなりの低下がある。これを補うためにはネマチック範囲の上限が高い液晶化合物（高温液晶化合物）を加えてやる必要がある。これらの高温液晶化合物は一般に粘度が高いため、液晶組成物の粘度は上昇し、光学活性化合物自体の粘度も高いことを考えると得られる液晶組成物の粘度はかなりの上昇が起こってしまい、その粘度の上昇は応答速度を遅くしてしまうという不利益をもたらす。前述のTN方式の場合は固有ピッチが100~200 μm程度で良いため、添加量も少なくて良いのでNI点や粘度に及ぼす影響も少ないが、より短いピッチが要求されるSBE方式等では添加量も大幅に増えてくる。本発明においてはらせんのねじれ方向が同じ光学活性物質を用いることにより、その添加量を抑え、得られる組成物の粘度上昇を抑制している。実施例7~10は一般式(III)や一般式(V)で示されるような ΔP^{-1} (20~70)が正ではあるが、それ程大きくない光学活性物質とねじり方向が同一で ΔP

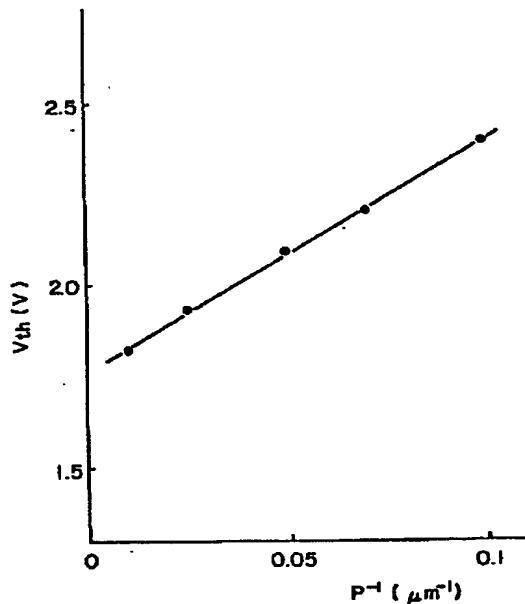
56

$^{-1}$ (20~70)が負でその絶対値が比較的小さい光学活性物質とを組み合わせた場合である。これらの実施例のように、SBE方式、DGH方式そしてPC方式に用いるために固有ピッチPの温度依存性をなくする目的には、 ΔP^{-1} が正で小さい光学活性物質とねじり方向が同一で ΔP^{-1} が負でその絶対値が小さい光学活性物質を組み合わせれば、 $\Delta P^{-1} \approx 0$ となる混合比率の幅が広くなるので、非常に容易に目的が達せられることがわかる。なお、添加量が少なくて済むという点ではどちらも室温付近での固有ピッチは短い程良い。このように、光学活性物質をわずかに添加しただけで、非常に容易にネマチック液晶組成物の固有ピッチをコントロールできることは工業的に極めて重要なことである。

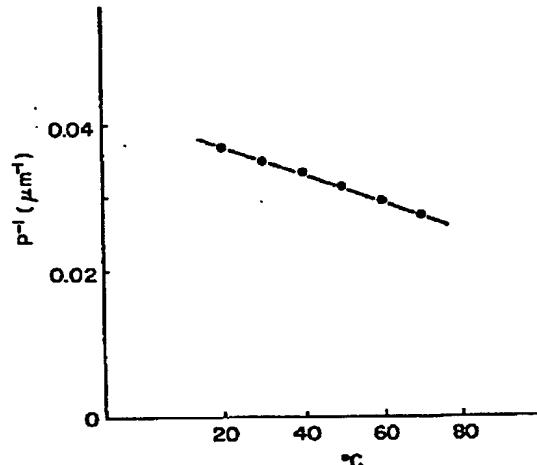
【図面の簡単な説明】

図1はしきい値電圧の旋回能依存性を示す図であり、図2、図4、図5、図6および図12はそれぞれ旋回能の温度依存性を示す図であり、図3、図7、図8、図9、図10および図17はしきい値電圧の温度依存性を示す図であり、図11、図13、図14、図15、図16、図18、図19、図20および図21はそれぞれ規格化された旋回能の20~70°Cにおける温度依存性を示す図である。

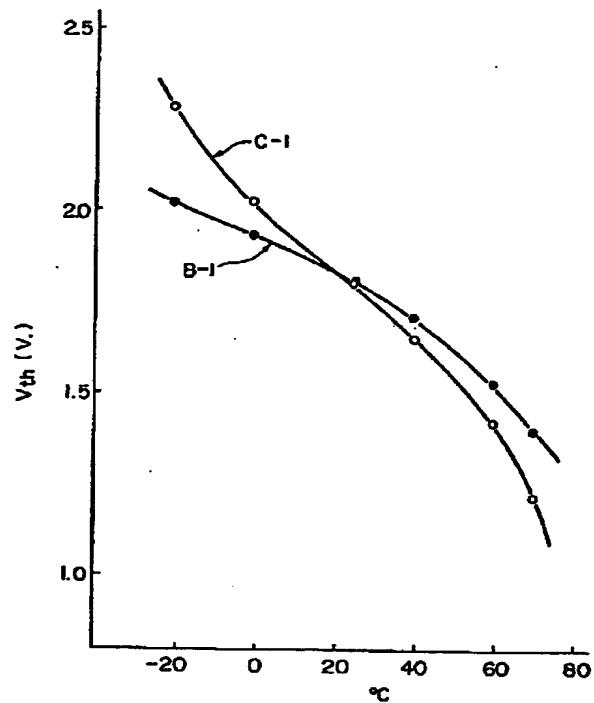
【図1】



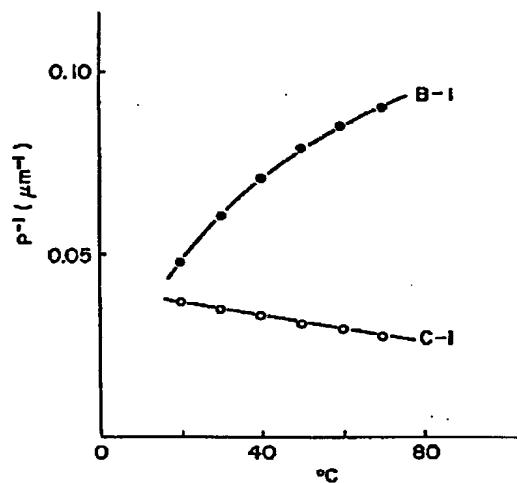
【図2】



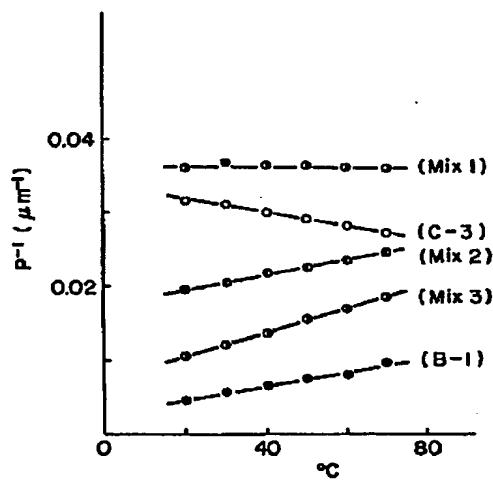
【図3】



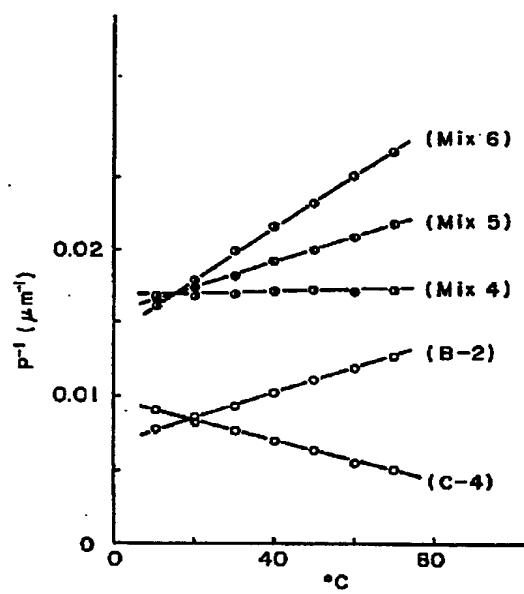
【図4】



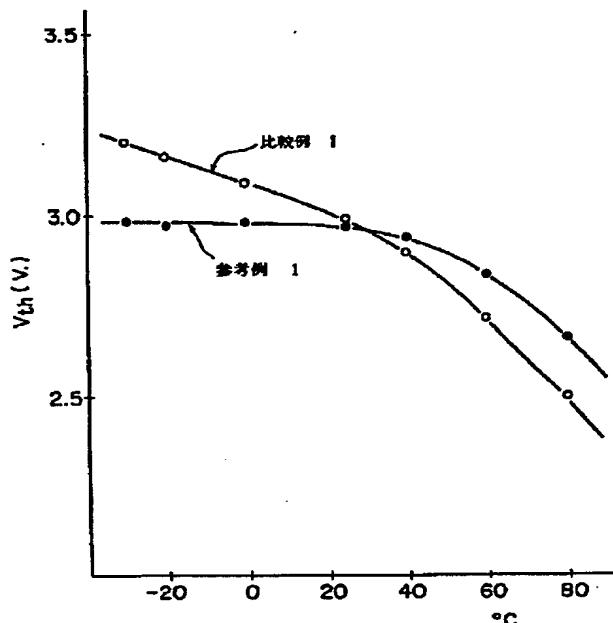
【図5】



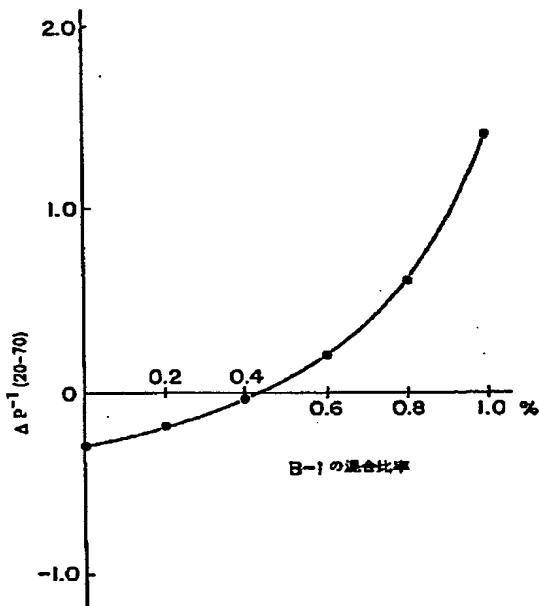
【図6】



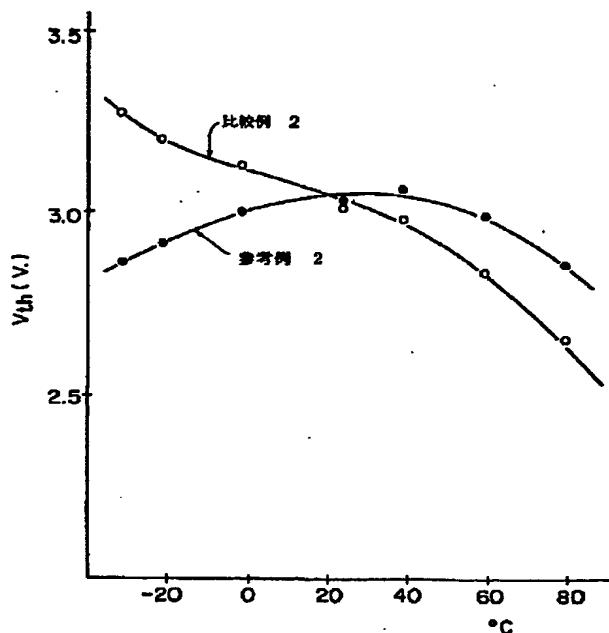
【図7】



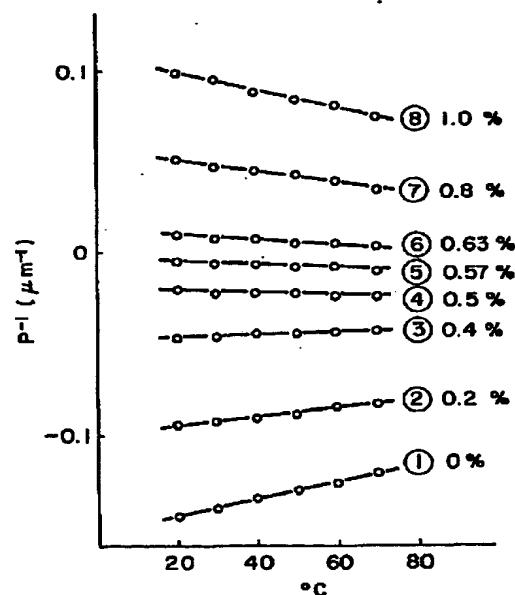
【図11】



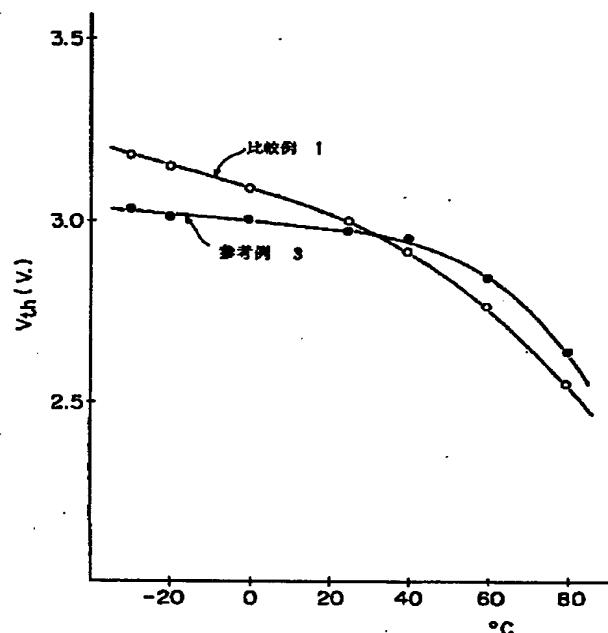
【図8】



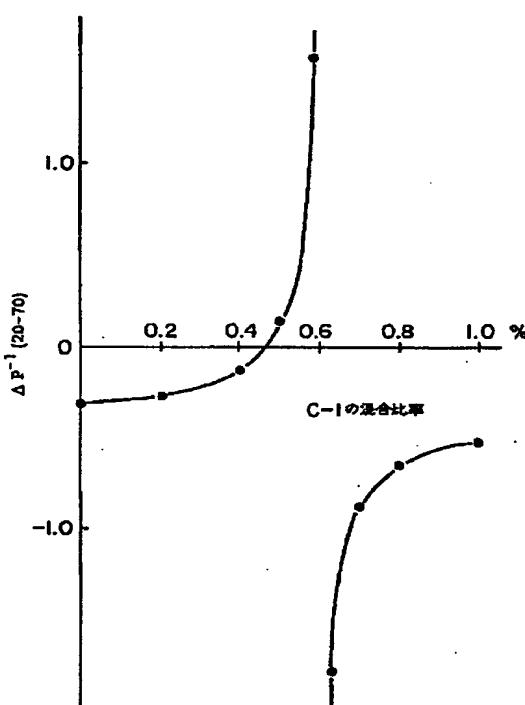
【図12】



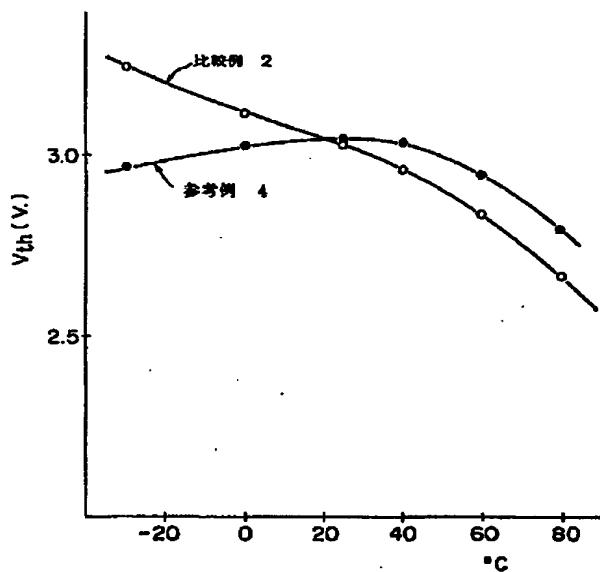
【図9】



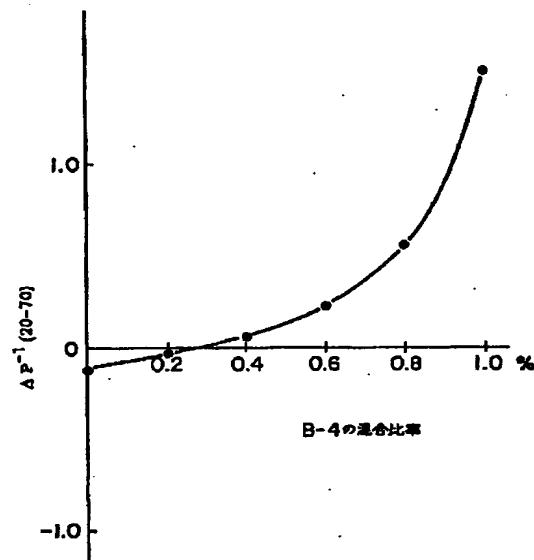
【図13】



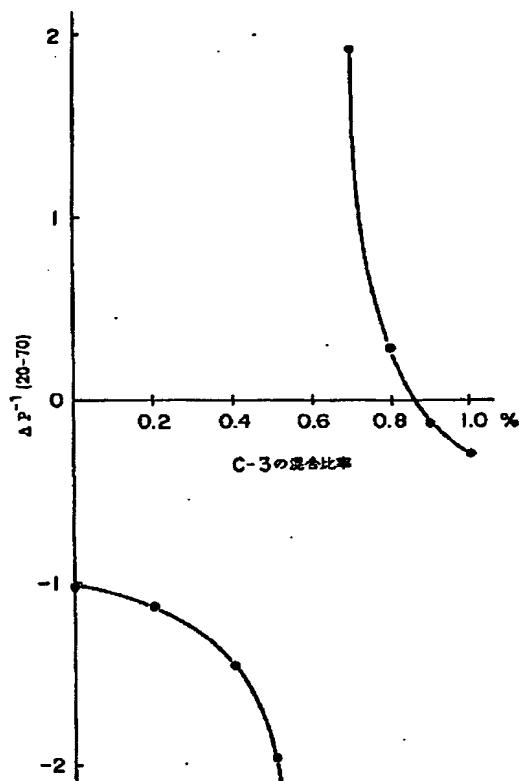
【図10】



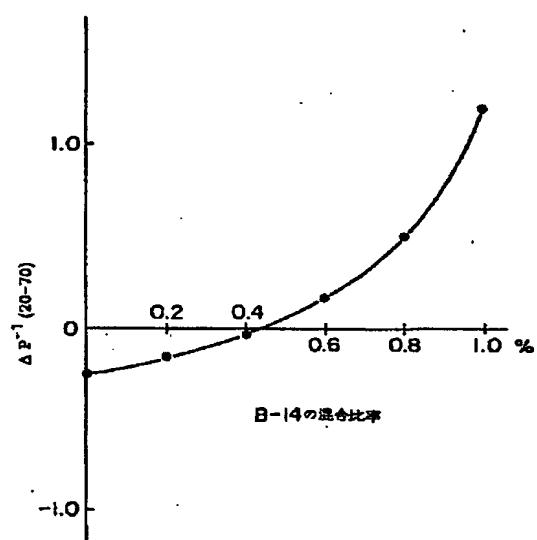
【図14】



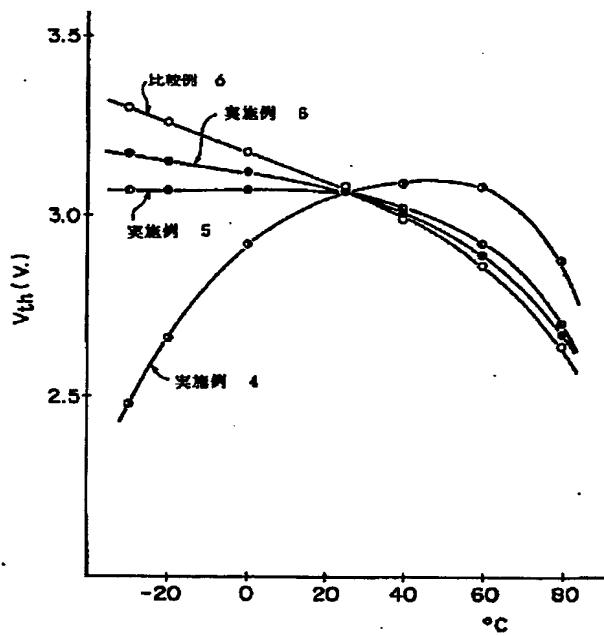
【図15】



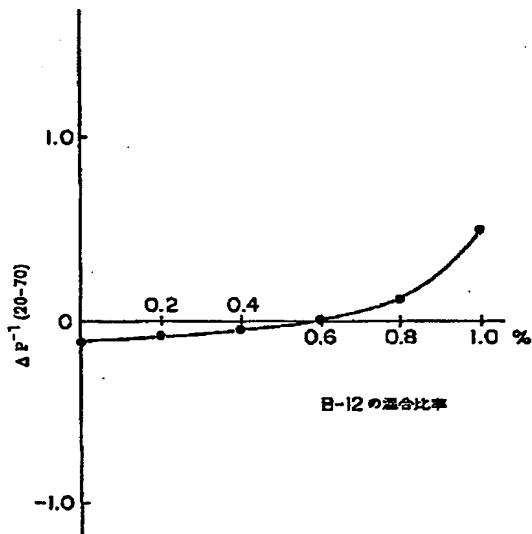
【図16】



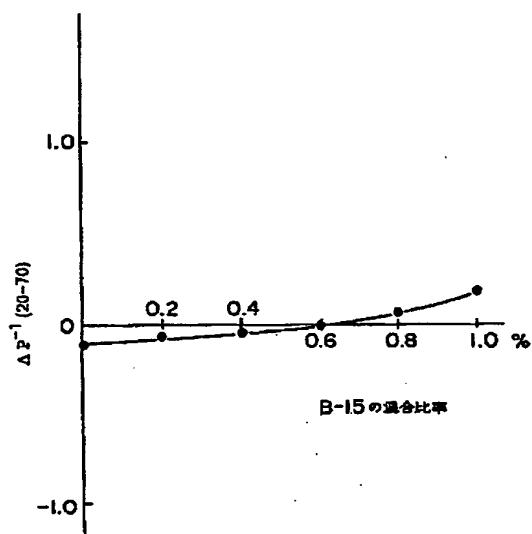
【図17】



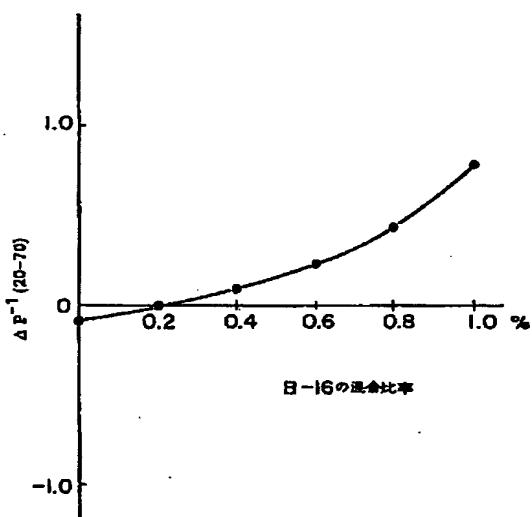
【図18】



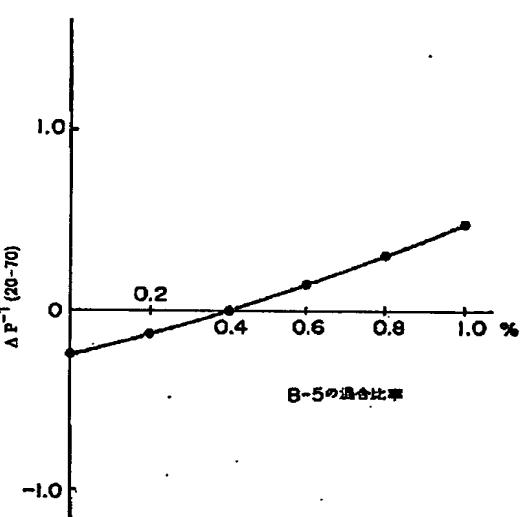
【図19】



【図20】



【図21】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁶
C 09 K 19/46
G 02 F 1/13

識別記号 9279-4H
500

F I

技術表示箇所